

AVAILABLE COPY

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-007736

(43)Date of publication of application : 13.01.1998

(51)Int.Cl.

C08F210/02

(21)Application number : 08-160286

(71)Applicant : MITSUI PETROCHEM IND LTD

(22)Date of filing : 20.06.1996

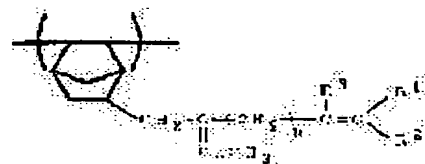
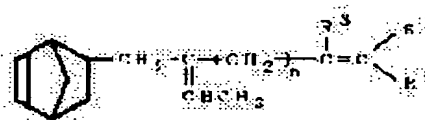
(72)Inventor : KAWASAKI MASAOKI
TSUTSUMI TOSHIYUKI

(54) UNSATURATED ETHYLENE COPOLYMER AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an unsaturated ethylene copolymer which has high chemical reactivity, easiness of grafting and excellent adhesiveness, coatability, printability, etc., by subjecting an α -olefin, a specified cycloolefin and a specified linear-polyenic norbornene compound to random copolymerization.

SOLUTION: This copolymer is a random copolymer comprising ethylene (A), a 3-20 C α -olefin (B) and a linear polyenic norbornene compound (C) represented by formula I (wherein n is an integer of 1-5; R1 is a 1-5 C alkyl; and R2 and R3 are each H or a 1-5 C alkyl). The copolymer comprises 92-99.9mol% structural units derived from A, 0 to below 8mol% structural units derived from B, and 0.1 to below 8mol% structural units derived from C. The structural units derived from C has a structure represented by formula II (wherein n and R1 to R3 are each as defined in formula I).



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of
rejection][Date of requesting appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of extinction of right]

BEST AVAILABLE COPY

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-7736

(43) 公開日 平成10年(1998) 1月13日

(51) Int. Cl. ⁶
C08F210/02

識別記号
MJG

F I
C08F210/02

MJG

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全32頁)

(21) 出願番号 特願平8-160286

(22) 出願日 平成8年(1996) 6月20日

(71) 出願人 000005887

三井化学株式会社
東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72) 発明者 川崎 雅昭

千葉県市原市千種海岸3番地 三井石油化学工業株式会社内

(72) 発明者 筒井 俊之

山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号
三井石油化学工業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 鈴木 俊一郎

(54) 【発明の名称】 不飽和性エチレン系共重合体およびその製造方法

(57) 【要約】

【解決手段】 (i) エチレンと、(ii) 炭素数3~20の α -オレフィンと、(iii) 特定の式で表される少なくとも1種の鎖状ポリエン基含有ノルボルネン化合物とのランダム共重合体であり、(i) 単位が92モル%を超えて99.9モル%以下で、(ii) 単位が0モル%以上でかつ8モル%未満で、(iii) 単位が0.1モル%以上でかつ8モル%未満で、上記鎖状ポリエン基含有ノルボルネン化合物単位が特定の式で表される構造を有しており、135℃のデカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ が0.05~1.0dl/gである不飽和エチレン系共重合体およびその製造方法。

【効果】 化学反応性に富み、したがってグラフト変性が容易で、しかも接着性、塗装性、印刷性、帯電防止性などに優れた新規な不飽和性エチレン系共重合体を得られる。

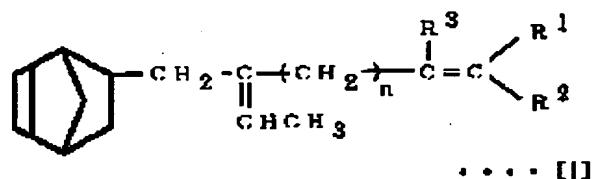
【特許請求の範囲】

【請求項1】 (i) エチレンと、(ii)炭素数3～20の α -オレフィンと、(iii)下記一般式 [I] で表される少なくとも1種の鎖状ポリエン基含有ノルボルネン化合物とのランダム共重合体であり、(a)エチレンから誘導される構成単位が92モル%を超えて99.9モル%以下であり、(b)炭素数3～20の α -オレフィンから誘導される構成単位が0モル%以上でかつ8モル%未満であり、(c)下記一般式 [I] で表される鎖状ポリエン基含有ノルボルネン化合物から誘導される構成単位が0.1モル%以上でかつ8モル%未満であり、(d)下記一般式

[I] で表される鎖状ポリエン基含有ノルボルネン化合物から誘導される構成単位が下記式 [II] で表される構造を有しており、(e)135℃、デカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ が0.05～10dl/gであることを特徴とする不飽和エチレン系共重合体：

一般式 [I]：

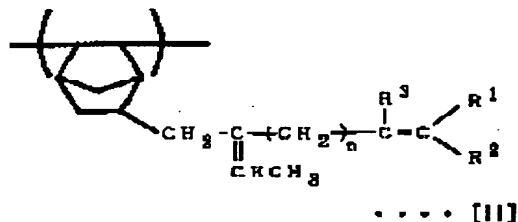
【化1】



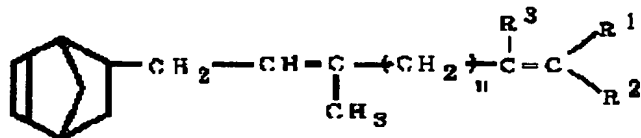
【式 [I] 中、nは1～5の整数であり、R¹は炭素数1～5のアルキル基であり、R²およびR³はそれぞれ独立して水素原子または炭素数1～5のアルキル基である。】

一般式 [II]：

【化2】



【式 [II] 中、nは1～5の整数であり、R¹は炭素数



【式 [I-a] 中、n、R¹、R²およびR³はそれぞれ式 [I] の場合と同様である。】

【化4】

1～5のアルキル基であり、R²およびR³はそれぞれ独立して水素原子または炭素数1～5のアルキル基である。】

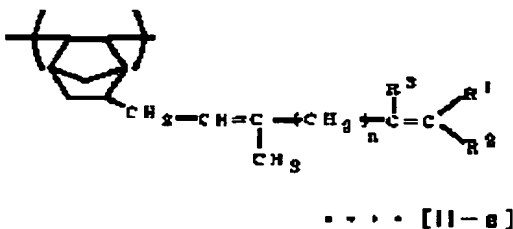
【請求項2】 (i) エチレンと、(ii)炭素数3～20の α -オレフィンと、(iii)上記一般式 [I] で表される少なくとも1種の鎖状ポリエン基含有ノルボルネン化合物とを、

遷移金属化合物(i)と、

有機アルミニウム化合物および/またはイオン化イオン性化合物(ii)と、から形成される触媒の存在下に共重合させて、請求項1に記載の不飽和エチレン系共重合体を得ることを特徴とする不飽和エチレン系共重合体の製造方法。

【請求項3】 (i)エチレンと、(ii)炭素数3～20の α -オレフィンと、(iii)上記式 [I] で表される少なくとも1種の鎖状ポリエン基含有ノルボルネン化合物、および該鎖状ポリエン基含有ノルボルネン化合物 [I] に比して少量の下記式 [I-a] で表される少なくとも1種の鎖状ポリエン基含有ノルボルネン化合物と、のランダム共重合体であって、(a)エチレンから誘導される構成単位が92モル%を超えて99.9モル%以下であり、(b)炭素数3～20の α -オレフィンから誘導される構成単位が0モル%以上でかつ8モル%未満であり、(c)上記一般式 [I] で表される鎖状ポリエン基含有ノルボルネン化合物から誘導される構成単位と、該鎖状ポリエン基含有ノルボルネン化合物 [I] に比して少量の下記一般式 [I-a] で表される鎖状ポリエン基含有ノルボルネン化合物から誘導される構成単位とが合計で0.1モル%以上でかつ8モル%未満であり、(d)上記一般式 [I] で表される鎖状ポリエン基含有ノルボルネン化合物から誘導される構成単位が上記式 [II] で表され、下記一般式 [I-a] で表される鎖状ポリエン基含有ノルボルネン化合物から誘導される構成単位が下記一般式 [II-a] で表され、(e)135℃デカリン中で測定される極限粘度 $[\eta]$ が、0.05～10dl/gであることを特徴とする不飽和エチレン系共重合体：

【化3】



【式 [II-a] 中、n、R¹、R² および R³ はそれぞれ式 [I] の場合と同様である。】。

【請求項4】(i) エチレンと、
(ii) 炭素数3～20のα-オレフィンと、
(iii) 上記一般式 [I] で表わされる少なくとも1種の鎖状ポリエン基含有ノルボルネン化合物、および上記一般式 [I-a] で表わされる鎖状ポリエン基含有ノルボルネン化合物 [I-a] とを、
遷移金属化合物 (i) と、
有機アルミニウム化合物および/またはイオン化イオン性化合物 (ii) と、から形成される触媒の存在下に共重合させて請求項3に記載の不飽和性エチレン系共重合体を得ることを特徴とする不飽和エチレン系共重合体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の技術分野】本発明は、不飽和性エチレン系共重合体およびその製造方法に関し、さらに詳しくは化学反応性に富み、したがってグラフト変性が容易で、しかも接着性、塗装性、印刷性、帯電防止性に優れた新規な不飽和性エチレン系共重合体およびその製造方法に関する。

【0002】

【発明の技術的背景】結晶性エチレン系重合体は、透明性、耐熱性、表面光沢性などに優れており、フィルム、シートなど広い分野での用途に利用されている。

【0003】しかしながら結晶性エチレン系重合体は、極性基を有さずしかも飽和炭化水素重合体であるため、化学反応性に劣り、グラフト変性が容易ではなく、また接着性、塗装性、印刷性、帯電防止性に劣るという問題点があり、このためこれらの特性に優れたエチレン系重合体が用途によっては求められている。

【0004】化学反応性に富んだポリエチレンとして、エチレンとエチリデンノルボルネンとを共重合させて得られる共重合体（独国特許公開第2,001,702号）、エチレンとブタジエンとを共重合させて得られる共重合体（特公昭50-32270号公報）、エチレンと4-メチル-1,4-ヘキサジエンとを共重合させて得られる共重合体（特開昭56-30413号公報）などが提案されている。

【0005】ところがこれらの不飽和エチレン系共重合体では、分子量制御が困難であったり、化学反応性が必ずしも充分ではなかったりするという問題点があった。

本発明者は、上記のような従来技術に鑑みて不飽和性エチレン系共重合体について鋭意研究した結果、エチレン、α-オレフィンおよび特定の鎖状ポリエン基含有ノルボルネン化合物から誘導される構成単位を有し、かつ不飽和性結合を有する不飽和性エチレン共重合体は、化学反応性に富み、グラフト変性が容易でしかも接着性、塗装性、印刷性、帯電防止性に優れていることを見出して、本発明を完成するに至った。

【0006】

10 【発明の目的】本発明は、上記のような従来技術に伴う問題点を解決しようとするものであって、化学反応性に富み、グラフト変性が容易でしかも接着性、塗装性、印刷性などに優れた不飽和性エチレン系共重合体およびその製造方法を提供することを目的としている。

【0007】

【発明の概要】本発明に係る不飽和性エチレン系共重合体は、(i) エチレンと、(ii) 炭素数3～20のα-オレフィンと、(iii) 下記一般式 [I] で表される少なくとも1種の鎖状ポリエン基含有ノルボルネン化合物とのランダム共重合体であり、(a) エチレンから誘導される構成単位が92モル%を超えて99.9モル%以下であり、(b) 炭素数3～20のα-オレフィンから誘導される構成単位が0モル%以上でかつ8モル%未満であり、(c) 下記一般式 [I] で表される鎖状ポリエン基含有ノルボルネン化合物から誘導される構成単位が0.1モル%以上でかつ8モル%未満であり、(d) 下記一般式 [I] で表される鎖状ポリエン基含有ノルボルネン化合物から誘導される構成単位が下記式 [II] で表される構造を有しており、(e) 135℃、デカリン中で測定した極限粘度

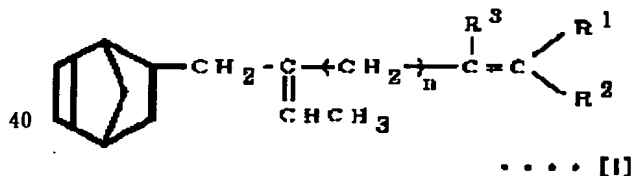
20 [η] が0.05～1.0 dl/gであることを特徴としている。

30 【0008】合計は100モル%とする。以下同様である。

一般式 [I] :

【0009】

【化5】



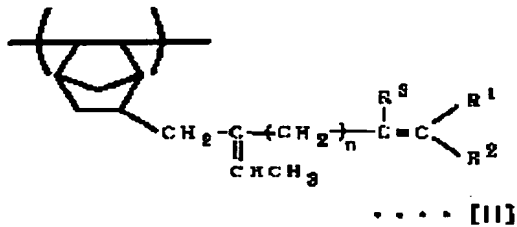
【0010】【式 [I] 中、nは1～5の整数であり、R¹は炭素数1～5のアルキル基であり、R²およびR³はそれぞれ独立して水素原子または炭素数1～5のアルキル基である。】

一般式 [II] :

【0011】

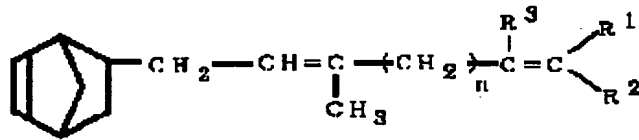
【化6】

5



【0012】 [式 [II] 中、nは1～5の整数であり、R¹は炭素数1～5のアルキル基であり、R²およびR³はそれぞれ独立して水素原子または炭素数1～5のアルキル基である。]

【0013】 本発明では、このような不飽和エチレン系共重合体は、(i) エチレンと、(ii) 炭素数3～20のα



【0016】 [式 [I-a] 中、n、R¹、R²およびR³はそれぞれ式 [I] の場合と同様である。] で表わされる少なくとも1種の鎖状ポリエン基含有ノルボルネン化合物（鎖状ポリエン基含有ノルボルネン化合物 [I-a]）が、上記化合物 [I] に比して少量、好ましくは [I] + [I-a] の合計100モル%中に、該化合物 [I-a] が50モル%未満、さらに好ましくは40モル%以下、特に好ましくは35モル%以下の量で含まれていてもよい。

【0017】 このようなランダム共重合体では、(a) エチレンから誘導される構成単位が92モル%を超えて99.9モル%以下であり、(b) 炭素数3～20のα-オレフィンから誘導される構成単位が0モル%以上でかつ8モル%未満であり、(c) 上記一般式 [I] で表される鎖状ポリエン基含有ノルボルネン化合物から誘導される構成単位 [II] と、上記鎖状ポリエン基含有ノルボルネン化合物 [I-a] から誘導される下記式で示される構成単位 [II-a] とが、合計で、上記鎖状ポリエン基含有ノルボルネン化合物 [II] 単独の場合と同様の量、すなわち0.1モル%以上でかつ8モル%未満であり、上記構成単位 [II] と上記構成単位 [II-a] は、構成単位 [II] と [II-a] との合計100モル%中に、該構成単位 [II-a] が50モル%未満、さらに好ましくは40モル%以下、特に好ましくは35モル%以下の量で共重合されている。

【0018】 このような共重合体では、(d) 上記一般式 [I] で表される鎖状ポリエン基含有ノルボルネン化合物から誘導される構成単位が上記式 [II] で表され、上記一般式 [I-a] で表される鎖状ポリエン基含有ノルボルネン化合物から誘導される構成単位が下記一般式 [II-a] で表され、(e) 135℃デカリン中で測定さ

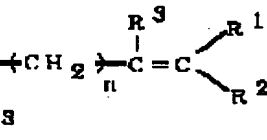
6

ーオレフィンと、(iii) 上記一般式 [I] で表される少なくとも1種の鎖状ポリエン基含有ノルボルネン化合物とを、遷移金属化合物(i)と、有機アルミニウム化合物および/またはイオン化イオン性化合物(ii)と、から形成される触媒の存在下に共重合させて製造することが好ましい。

【0014】 本発明に係る不飽和エチレン系共重合体においては、上記(iii)には、上記式 [I] で表される少なくとも1種の鎖状ポリエン基含有ノルボルネン化合物（鎖状ポリエン基含有ノルボルネン化合物 [I]）に加えて、下記式 [I-a] :

【0015】

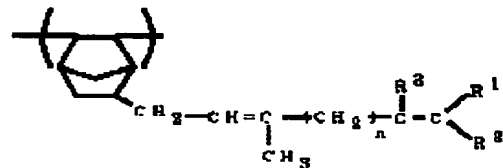
【化7】



れる極限粘度 [η] が、0.05～10 dl/gである。

【0019】

【化8】



【0020】 [式 [II-a] 中、n、R¹、R²およびR³はそれぞれ式 [II] の場合と同様である。]。本発明では、このような不飽和エチレン系共重合体は、(i) エチレンと、(ii) 炭素数3～20のα-オレフィンと、(iii) 上記一般式 [I] で表わされる少なくとも1種の鎖状ポリエン基含有ノルボルネン化合物、および上記一般式 [I-a] で表わされる鎖状ポリエン基含有ノルボルネン化合物 [I-a] とを、遷移金属化合物(i)と、有機アルミニウム化合物および/またはイオン化イオン性化合物(ii)と、から形成される触媒の存在下に共重合させて製造することが好ましい。

【0021】 上記のような本発明に係る不飽和エチレン系共重合体は、化学反応性に富み、グラフト変性が容易で、しかも接着性、塗装性、印刷性、帯電防止性などに優れている。

【0022】

【発明の具体的説明】 以下、本発明に係る不飽和エチレン系共重合体およびその製造方法について具体的に説明する。

50 【不飽和エチレン系共重合体】 本発明に係る不飽和性

エチレン系共重合体は、(i) エチレンと、(ii) 炭素数3～20の α -オレフィンと、(iii) 下記一般式 [I] で表される少なくとも1種の鎖状ポリエン基含有ノルボルネン化合物（および必要により含まれる一般式 [I-a] で表わされる少なくとも1種の鎖状ポリエン基含有ノルボルネン化合物）と、のランダム共重合体である。

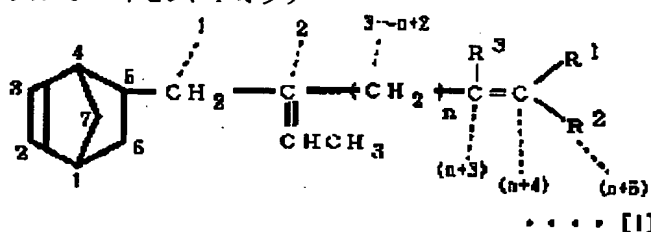
【0023】 $[\alpha\text{-オレフィン(ii)}]$ このような(ii)炭素数3～20の α -オレフィンとしては、具体的には、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、3-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ペンテン、3-エチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ヘキセン、4,4-ジメチル-1-ヘキセン、4,4-ジメチル-1-ペンテン、4-エチル-1-ヘキセン、3-エチル-1-ヘキセン、1-オクテ

ン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセンなどが挙げられ、好ましくはプロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテンが用いられる。これらの α -オレフィンは、単独であるいは2種以上組み合わせて用いられる。

【0024】 $[\text{鎖状ポリエン基含有ノルボルネン化合物(iii)}]$ 本発明においては、上記(iii)の鎖状ポリエン基含有ノルボルネン化合物（非共役ポリエン(iii)）は、上述したように下記一般式 [I] で表される。

【0025】

[化9]



【0026】 式 [I] 中、 n は1～5の整数であり、 R^1 は炭素数1～5のアルキル基であり、 R^2 および R^3 はそれぞれ独立して水素原子または炭素数1～5のアルキル基である。なお、数字1～7および $n+3$ 等は、炭素番号（置換基位置）を示す。

【0027】 炭素数1～5のアルキル基としては、具体的に、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、 i -プロピル基、 n -ブチル基、 i -ブチル基、 sec -ブチル基、 t -ブチル基、 n -ペンチル基、 i -ペンチル基などが挙げられる。

【0028】 このような式 [I] で表わされる鎖状ポリエン基含有ノルボルネン化合物（以下、鎖状ポリエン基含有ノルボルネン化合物 [I] とする）としては、具体的に下記 (1) ～ (24) に例示するような化合物が挙げられ、好ましくは、(5)、(6)、(9)、(11)、(14)、(19)、(20) が用いられる。

(1) : 5-(2-エチリデン-4-ヘキセニル)-2-ノルボルネン、

(2) : 5-(2-エチリデン-5-メチル-4-ヘキセニル)-2-ノルボルネン、

(3) : 5-(2-エチリデン-5-メチル-4-ヘプテニル)-2-ノルボルネン、

(4) : 5-(2-エチリデン-5-エチル-ヘプテニル)-2-ノルボルネン、

(5) : 5-(2-エチリデン-4, 5-ジメチル-4-ヘキセニル)-2-ノルボルネン、

(6) : 5-(2-エチリデン-4, 5-ジメチル-4-ヘプテニル)-2-ノルボルネン、

(7) : 5-(2-エチリデン-4-オクテニル)-2-ノルボルネン、

(8) : 5-(2-エチリデン-5-メチル-4-オクテニル)-2-ノルボルネン、

ル)-2-ノルボルネン、

(9) : 5-(2-エチリデン-4-プロピル-5-メチル-4-ヘキセニル)-2-ノルボルネン、

(10) : 5-(2-エチリデン-5-ヘプテニル)-2-ノルボルネン、

(11) : 5-(2-エチリデン-6-メチル-5-ヘプテニル)-2-ノルボルネン、

(12) : 5-(2-エチリデン-6-ノネニル)-2-ノルボルネン、

(13) : 5-(2-エチリデン-6-メチル-5-ノネニル)-2-ノルボルネン、

(14) : 5-(2-エチリデン-5, 6-ジメチル-5-ヘプテニル)-2-ノルボルネン、

(15) : 5-(2-エチリデン-5, 6-ジメチル-5-オクテニル)-2-ノルボルネン、

(16) : 5-(2-エチリデン-5, 6-ジメチル-5-ノネニル)-2-ノルボルネン、

(17) : 5-(2-エチリデン-5-エチル-6-メチル-5-ノネニル)-2-ノルボルネン、

(18) : 5-(2-エチリデン-5, 6-ジエチル-5-オクテニル)-2-ノルボルネン、

(19) : 5-(2-エチリデン-7-メチル-6-オクテニル)-2-ノルボルネン、

(20) : 5-(2-エチリデン-6, 7-ジメチル-6-オクテニル)-2-ノルボルネン、

(21) : 5-(2-エチリデン-8-メチル-7-ノネニル)-2-ノルボルネン、

(22) : 5-(2-エチリデン-7, 8-ジメチル-7-ノネニル)-2-ノルボルネン、

(23) : 5-(2-エチリデン-9-メチル-8-デセニル)-2-ノルボルネン、

ル)-2-ノルボルネン、

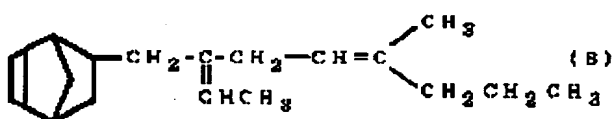
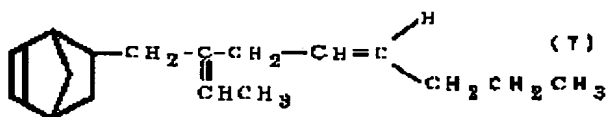
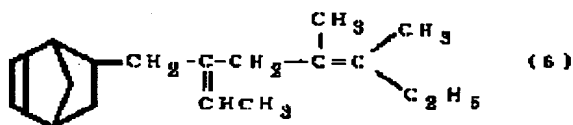
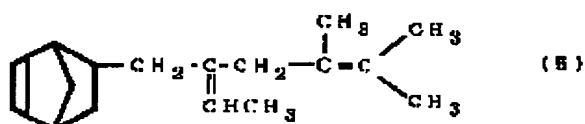
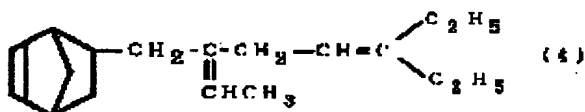
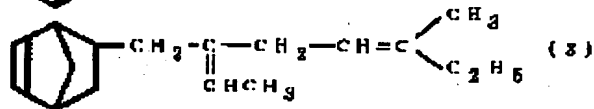
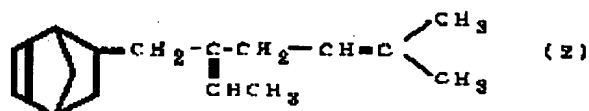
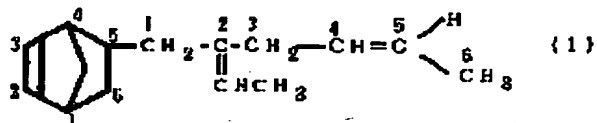
とめて以下に示す。

(24): 5-(2-エチリデン-8,9-ジメチル-8-デ
セニル)-2-ノルボルネンなど。

[0030]

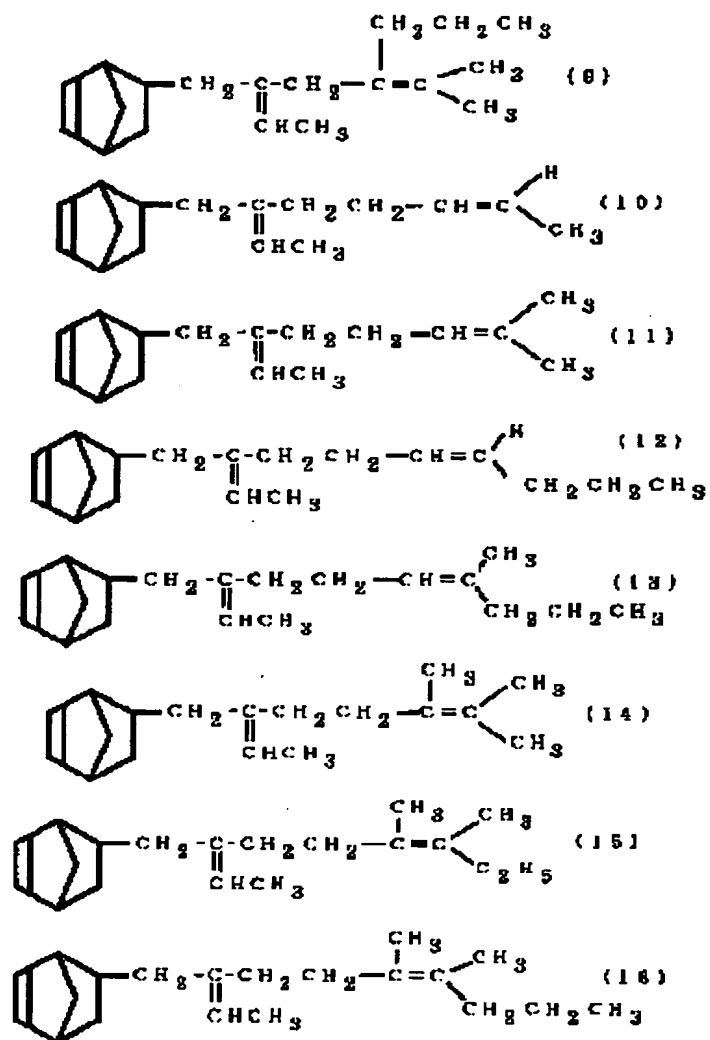
[化10]

【0029】上記化合物(1)~(24)の化学式をま



[0031]

[化11]

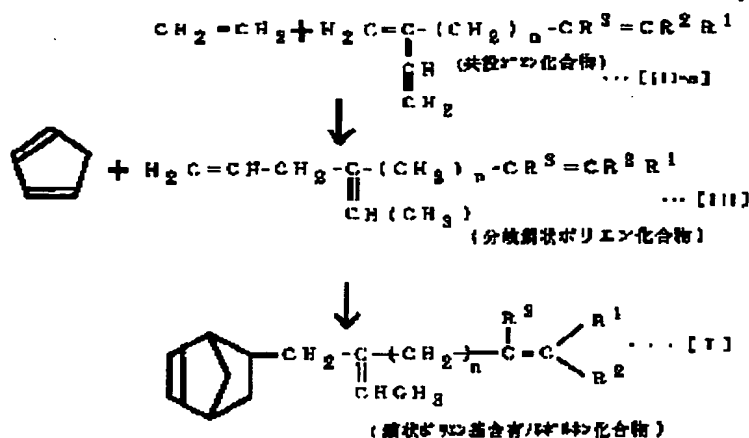


[0032]

[化12]



【化13】

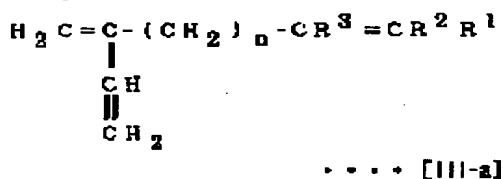


【0038】すなわち、上記鎖状ポリエン基含有ノルボルネン化合物〔I〕は、本願出願人が先に提案した特願平6-154952号明細書（平成6年（1994）7月6日出願）に記載されているように、まず、エチレンと式

[III-a] :

【0039】

【化 1 4】

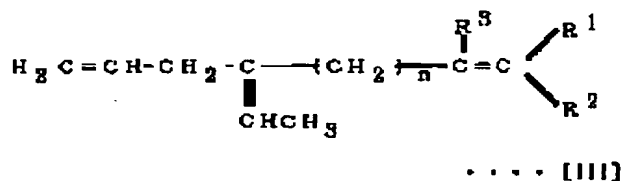


【0040】(式[III-a]中、nは1～5の整数であり、R¹は炭素数1～5のアルキル基であり、R²およびR³はそれぞれ独立して水素原子または炭素数1～5のアルキル基である。)で表わされる共役ジエン化合物[III-a]とを、遷移金属化合物および有機アルミニウム化合物からなる触媒の存在下に反応させることによ

20 り、式 [III] :

【0 0 4 1】

【化 1 5】



【0042】（式〔III〕中、 n 、 R^1 、 R^2 および R^3 は上記〔III-a〕の場合と同様のものを示す。）で表わされる分岐鎖状ポリエン化合物〔III〕を合成し、次いで、特願平6-322099号明細書（平成6年12月26日出願）に記載されているように、この分岐鎖状ポリエン化合物〔III〕とシクロペンタジエンとを反応（ディールス・アルダー反応）させることにより、上記鎖状ポリエン基含有ノルボルネン化合物〔I〕が得られる。

【0043】以下、この鎖状ポリエン基含有ノルボルネン化合物[1]の上記製造工程に沿ってさらに詳細に順次説明する。

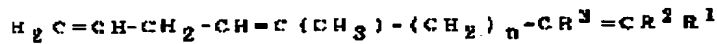
〔分岐鎖状ポリエン化合物〔III〕の製造〕 上記分岐鎖状ポリエン化合物〔III〕は、上記式〔III-a〕で示される共役ジエンを有する化合物（以下共役ジエン化合物〔III-a〕ともいう）と、エチレンとを反応させることにより製造することができる。

【0044】上記式 [III-a] 中で、炭素数 1～5 のア

ルキル基としては、前述したようなものが挙げられる。このような式〔III-a〕で示される共役ジエン化合物としては、具体的にたとえば、下記（１）～（２４）に例示するような化合物が挙げられる。

- (1) : 3-メチレン-1,5-ヘプタジエン、
- (2) : 6-メチル-3-メチレン-1,5-ヘプタジエン、
- (3) : 6-メチル-3-メチレン-1,5-オクタジエン、
- (4) : 6-エチル-3-メチレン-1,5-オクタジエン、
- (5) : 5,6-ジメチル-3-メチレン-1,5-ヘプタジエン、
- (6) : 5,6-ジメチル-3-メチレン-1,5-オクタジエン、
- (7) : 3-メチレン-1,5-ノナジエン、
- (8) : 6-メチル-3-メチレン-1,5-ノナジエン、
- (9) : 6-メチル-5-プロピル-3-メチレン-1,5-ヘプタジエン、
- (10) : 3-メチレン-1,6-オクタジエン、
- (11) : 7-メチル-3-メチレン-1,6-オクタジエン、
- (12) : 3-メチレン-1,6-デカジエン、
- (13) : 7-メチル-3-メチレン-1,6-デカジエン、

- (14) : 6,7-ジメチル-3-メチレン-1,6-オクタジエン、
 (15) : 6,7-ジメチル-3-メチレン-1,6-ノナジエン、
 (16) : 6,7-ジメチル-3-メチレン-1,6-デカジエン、
 (17) : 7-メチル-6-エチル-3-メチレン-1,6-デカジエン、
 (18) : 6,7-ジエチル-3-メチレン-1,6-ノナジエン、
 (19) : 8-メチル-3-メチレン-1,7-ノナジエン、
 (20) : 7,8-ジメチル-3-メチレン-1,7-ノナジエン、
 (21) : 9-メチル-3-メチレン-1,8-デカジエン、
 (22) : 8,9-ジメチル-3-メチレン-1,8-デカジエン、
 (23) : 10-メチル-3-メチレン-1,9-ウンデカジエン、



【0048】このような副生物としては、具体的には、例えば、7-メチル-3-メチレン-1,6-オクタジエン(β-ミルセン)とエチレンとの反応により、EMN(4-エチリデン-8-メチル-1,7-ノナジエン)を合成する際に副生する5,9-ジメチル-1,4,8-デカトリエンが挙げられる。

【0049】このような副生物は、通常、蒸留によって分離することができる。上記のような共役ジエン化合物[III-a]とエチレンとの反応は、共役ジエン化合物[II-a]の種類によっても異なるが、通常50~200℃好ましく70~150℃の温度で、エチレン圧1~100kg/cm²好ましくは10~70kg/cm²の圧力下に、0.5~30時間行われる。

【0050】反応は、窒素、アルゴンなどの不活性ガス雰囲気下で行ってもよい。また溶媒を使用しないで反応を行なうことができるが、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、ウンデカン、ドデカン、トリデカン、トルエン、キシレンなどの不活性な炭化水素系溶媒の共存下に反応を行なうこともできる。

【0051】この反応は、通常触媒の存在下に行なわれる。特に反応を、遷移金属化合物と有機アルミニウム化合物とからなる触媒の存在下に行なうと、分岐鎖状ポリエン化合物[III]が効率よく得られる。

【0052】このような遷移金属化合物としては、具体的に、鉄、ルテニウムなどの鉄族、コバルト、ロジウム、イリジウムなどのコバルト族、ニッケル、パラジウムなどのニッケル族から選ばれる遷移金属の塩化物、臭化物、アセチルアセトナート塩、1,1,1,5,5,5-ヘキサフルオロアセチルアセトナート塩、ジビパロイルメタン塩などが挙げられる。これらのうち、コバルト、鉄、ニッケル、ロジウム、パラジウムの塩化物が好ましく、特にコバルト化合物の塩化物が好ましい。

【0053】このような遷移金属化合物(たとえば遷移

(24) : 9,10-ジメチル-3-メチレン-1,9-ウンデカジエン。

【0045】上記反応によると、分岐鎖状ポリエン化合物[III]は、通常、トランス体とシス体との混合物として得られる。分岐鎖状ポリエン化合物[III]の構造によっては、蒸留によってトランス体とシス体とを分離することができる。

【0046】また上記反応によれば、分岐鎖状ポリエン化合物[III]とともに一般式[III-b]で示される下記のような鎖状ポリエン化合物も副生することがある。

【0047】

【化16】

... [III-b]

金属塩化物)は、そのままでも反応に用いることができるが、この遷移金属化合物に有機配位子が配位した遷移金属錯体として用いることが好ましい。すなわちこの遷移金属化合物とともに遷移金属の配位子となりうる有機化合物(配位化合物)を反応系に共存させるか、あるいは予め遷移金属化合物と上記のような配位化合物とから遷移金属錯体を形成して使用するのが好ましい。

【0054】このような配位子となりうる化合物としては、たとえば、ビス(ジフェニルホスフィノ)メタン、1,2-ビス(ジフェニルホスフィノ)エタン、1,3-ビス(ジフェニルホスフィノ)プロパン、1,4-ビス(ジフェニルホスフィノ)ブタン、トリエチルホスフィン、トリブチルホスフィン、トリフェニルホスフィン、シクロオクタジエン、シクロオクタテトラエンなどが挙げられる。

【0055】また予め遷移金属化合物に有機配位子が配位された錯体としては、[1,2-ビス(ジフェニルホスフィノ)エタン]コバルト(II)クロリド、[1,2-ビス(ジフェニルホスフィノ)エタン]ニッケル(II)クロリド、ビス(トリフェニルホスフィン)ニッケル(II)クロリドなどが好ましく用いられる。

【0056】また有機アルミニウム化合物としては、後述する不飽和性エチレン系共重合体の製造時に用いられるようなものを挙げることができ、トリエチルアルミニウムが好ましく用いられる。有機アルミニウム化合物は、そのまま用いてもよく、またトルエン溶液あるいはヘキサン溶液にして用いることもできる。

【0057】上記の共役ジエン化合物[III-a]とエチレンとの反応においては、遷移金属化合物は、共役ジエン化合物[III-a]に対して、好ましくは0.001~10モル%の量で、特に好ましくは0.01~1モル%の量で用いられる。また配位化合物は、遷移金属化合物に対して、0~20モル倍の量で用いられることが好まし

20

30

40

50

く、特に 0.1～5 モル倍の量で用いられることが好ましい。

【0058】有機アルミニウム化合物は、遷移金属化合物に対して、1～200 モル倍の量で用いられることが好ましく、特に 3～100 モル倍の量で用いられることが好ましい。

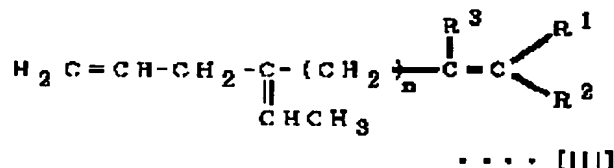
【0059】本発明では、上記のような遷移金属化合物（または遷移金属錯体）と有機アルミニウム化合物とを

予め接触させた後に、上記反応（共役ジエン化合物 [II I-a] とエチレンとの反応）用の触媒として用いることが好ましい。

【0060】上記のような共役ジエン化合物 [III-a] とエチレンとの反応によれば、下記のような分岐鎖状ポリエン化合物 [III] :

【0061】

【化 17】



【0062】（式 [III] 中、n、R¹、R² および R³ は前記式 [III-a] の場合と同じ意味である。）が得られる。

【0063】このような分岐鎖状ポリエン化合物 [III] としては、具体的に下記 (1)～(24) に例示するような化合物が挙げられ、好ましくは、(5)、

(6)、(9)、(11)、(14)、(19)、(20) が用いられる。

- (1) : 4-エチリデン-1,6-オクタジエン、
- (2) : 7-メチル-4-エチリデン-1,6-オクタジエン、
- (3) : 7-メチル-4-エチリデン-1,6-ノナジエン、
- (4) : 7-エチル-4-エチリデン-1,6-ノナジエン、
- (5) : 6,7-ジメチル-4-エチリデン-1,6-オクタジエン、
- (6) : 6,7-ジメチル-4-エチリデン-1,6-ノナジエン、
- (7) : 4-エチリデン-1,6-デカジエン、
- (8) : 7-メチル-4-エチリデン-1,6-デカジエン、
- (9) : 7-メチル-6-プロピル-4-エチリデン-1,6-オクタジエン、
- (10) : 4-エチリデン-1,7-ノナジエン、
- (11) : 8-メチル-4-エチリデン-1,7-ノナジエン (EMN)、
- (12) : 4-エチリデン-1,7-ウンデカジエン、
- (13) : 8-メチル-4-エチリデン-1,7-ウンデカジエン、

(14) : 7,8-ジメチル-4-エチリデン-1,7-ノナジエン、

(15) : 7,8-ジメチル-4-エチリデン-1,7-デカジエン、

(16) : 7,8-ジメチル-4-エチリデン-1,7-ウンデカジエン、

(17) : 8-メチル-7-エチル-4-エチリデン-1,7-ウンデカジエン、

(18) : 7,8-ジエチル-4-エチリデン-1,7-デカジエン、

(19) : 9-メチル-4-エチリデン-1,8-デカジエン、

(20) : 8,9-ジメチル-4-エチリデン-1,8-デカジエン、

(21) : 10-メチル-4-エチリデン-1,9-ウンデカジエン、

(22) : 9,10-ジメチル-4-エチリデン-1,9-ウンデカジエン、

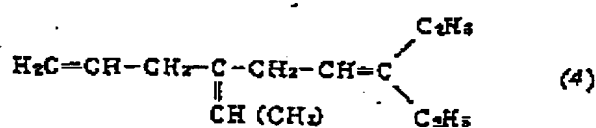
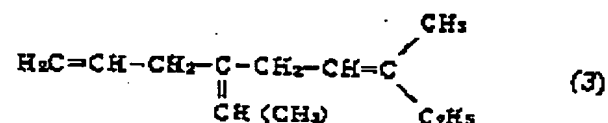
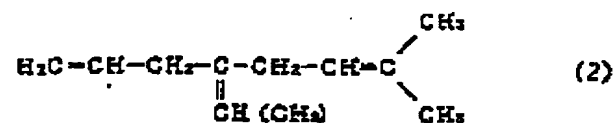
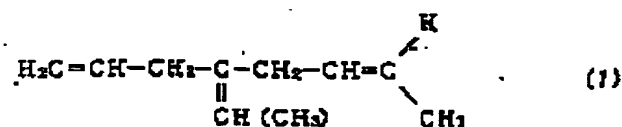
(23) : 11-メチル-4-エチリデン-1,10-ドデカジエン、

(24) : 10,11-ジメチル-4-エチリデン-1,10-ドデカジエン。

【0064】上記化合物 (1)～(24) の化学式をまとめて以下に示す。

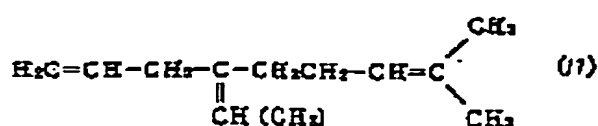
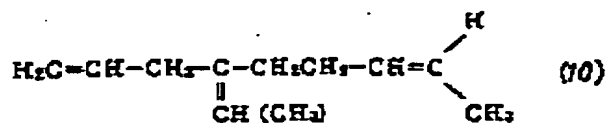
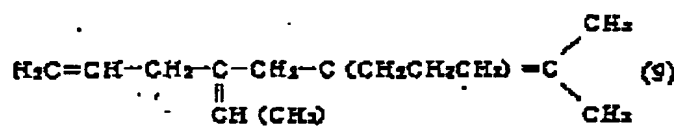
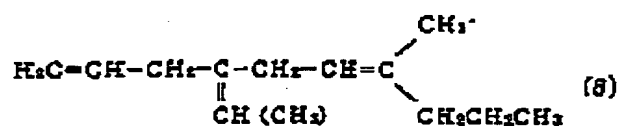
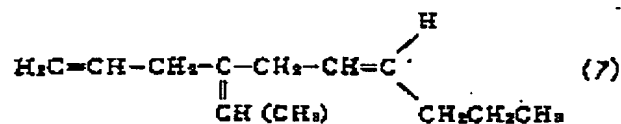
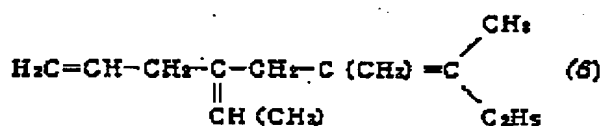
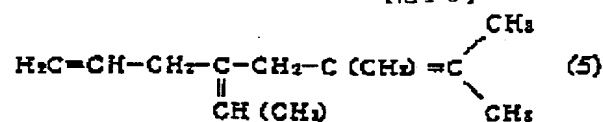
【0065】

【化 18】



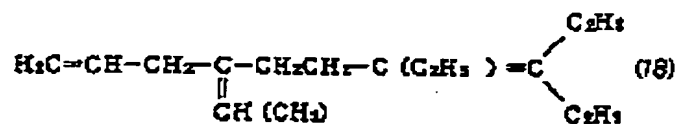
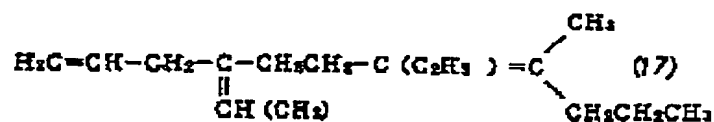
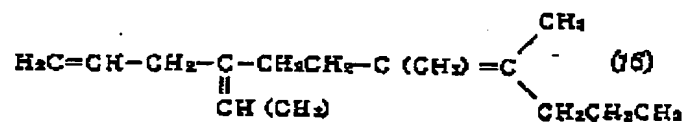
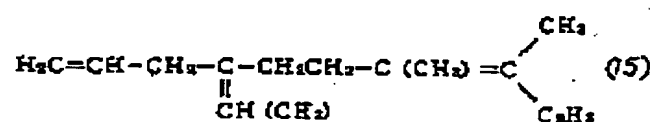
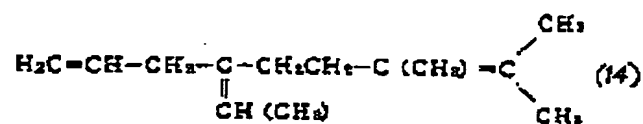
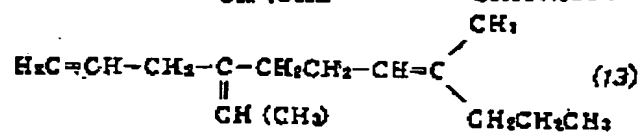
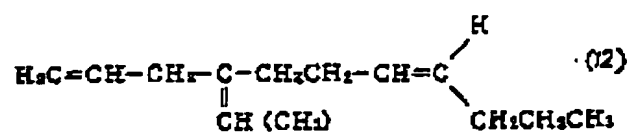
[0066]

[化19]



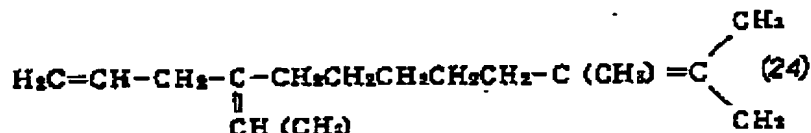
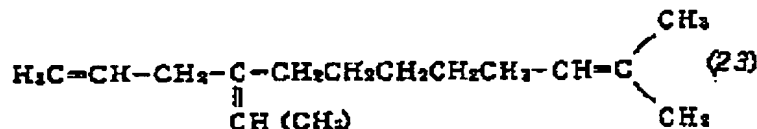
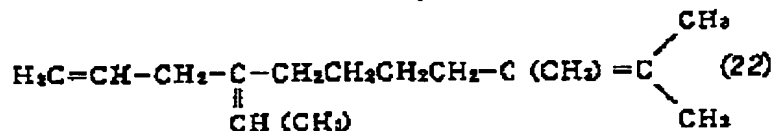
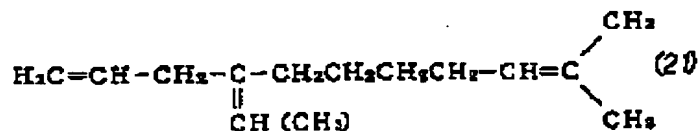
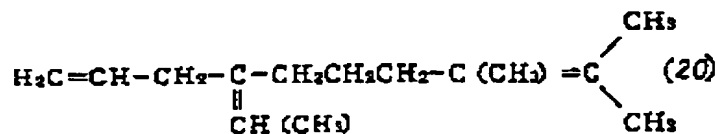
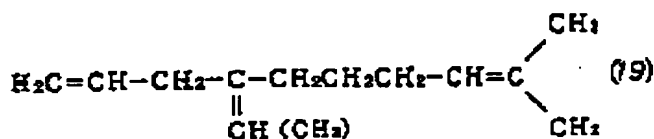
[0067]

50 [化20]



[0068]

[化21]

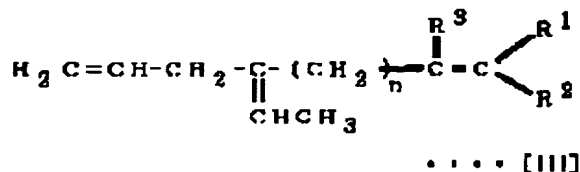


【0069】これら分岐鎖状ポリエン化合物 [III] は、鎖状ポリエン基含有ノルボルネン化合物 [I] の調製の際に、単独あるいは2種以上組み合わせて用いられる。上記した分岐鎖状ポリエン化合物 [III] は、トランス体およびシス体の混合物であってもよく、トランス体単独またはシス体単独であってもよい。

【0070】【鎖状ポリエン基含有ノルボルネン化合物 [I] の製造】 本発明では、次いで、上記のようにして得られた分岐鎖状ポリエン化合物（「非共役トリエン化合物」とも言う） [III] :

【0071】

【化22】

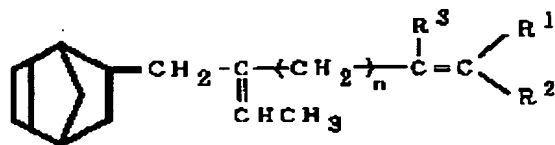


【0072】（式 [III] 中、n、R¹、R²およびR³は前記と同じ意味である。）と、シクロペンタジエンとを

反応（ディールス・アルダー反応）させることにより、鎖状ポリエン基含有ノルボルネン化合物 [I] :

【0073】

【化23】



..... [I]

40

【0074】（式 [I] 中、nは1～5の整数を示し、R¹は、炭素数1～5のアルキル基を示し、R²及びR³は、それぞれ独立に水素原子又は炭素数1～5のアルキル基を示す。）が得られる。

【0075】上記一般式 [I] において、R¹、R²又はR³が、炭素数1～5のアルキル基であるとき、このようなアルキル基として、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、イソペンチル基等を挙げることができ

50

る。

【0076】上記反応において用いられる分岐鎖状ポリエン化合物 [III] の内では、 R^1 及び R^2 は、炭素数 1～3 のアルキル基であり、特に好ましくはメチル基であり、 R^3 は、水素であることが望ましい。

【0077】シクロペンタジエンは、通常、その二量体であるジシクロペンタジエンを 160℃ 以上で熱分解蒸留することによって得られるので、本発明においては、シクロペンタジエンと分岐鎖状ポリエン化合物 [III] との反応において、採用される反応温度によっては、シクロペンタジエンに代えてジシクロペンタジエンを用い、このジシクロペンタジエンを反応系内で熱分解させてシクロペンタジエンを発生させ、このシクロペンタジエンを上記分岐鎖状ポリエン化合物 [III] との反応に用いてもよい。

【0078】このようなシクロペンタジエンと上記分岐鎖状ポリエン化合物 [III] との反応は、用いられる分岐鎖状ポリエン化合物 [III] によっても異なるが、好ましくは、窒素、アルゴン等の不活性ガス雰囲気下、分岐鎖状ポリエン化合物 [III] 1 重量部に対して、シクロペンタジエン 0.2～4 重量部、好ましくは 0.5～3 重量部を、50～250℃ 好ましくは 100～200℃ の範囲の温度にて、1～100 kg/cm² 好ましくは 5～70 kg/cm² の圧力下に、0.5～30 時間程度、加熱攪拌することによって行われる。

【0079】反応は、必要に応じて、ハイドロキノン等のラジカル重合禁止剤の存在下に行ってもよい。シクロペンタジエンと分岐鎖状ポリエン化合物 [III] との反応において、反応溶媒は、特に用いる必要はないが、用いてもよい。

【0080】反応溶媒を用いる場合には、反応溶媒としては、例えば、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、ウンデカン、ドデカン、トリデカン、トルエン、キシレン等の炭化水素系溶媒、ジクロロメタン、ジクロロエタン、ジクロロベンゼン等のハロゲン系炭化水素、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル系

溶媒、メタノール、エタノール、イソプロパノール、*t*-ブタノール等のアルコール系溶媒を用いることができる。また、反応溶媒として、水も用いることができる。

【0081】このようにして得られる鎖状ポリエン基含有ノルボルネン化合物 [I] は、前記式 [I] で示され、またこのような鎖状ポリエン基含有ノルボルネン化合物 [I] としては、前述したようなものが例示できる。

【0082】このようにして得られる鎖状ポリエン基含有ノルボルネン化合物 [I] は、通常、立体異性構造（ノルボルネン骨格に対する鎖状ポリエンの結合の仕方に基づくエンド体およびエキソ体並びに鎖状ポリエンの二重結合の置換の仕方に基づくトランス体及びシス体）を有する。

【0083】このような鎖状ポリエン基含有ノルボルネン化合物 [I] の構造は、質量分析、赤外線吸収スペクトル、プロトン NMR スペクトル等を測定することによって決定することができる。

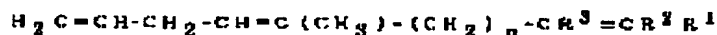
【0084】本発明発明においては、このような鎖状ポリエン基含有ノルボルネン化合物 [I] を、後述するような不飽和エチレン系共重合体、並びに該不飽和エチレン系共重合体を含有するゴム組成物の製造に用いる場合は、上記立体異性構造を有する前述したような種々のノルボルネン化合物の混合物であってもよく、また、いずれか 1 種の立体異性体単独であってもよい。

【0085】なお、上記の反応によれば、鎖状ポリエン基含有ノルボルネン化合物 [I] は、通常、エンド体とエキソ体との混合物として得られ、場合によっては、蒸留によって分離することができる。

【0086】なお、鎖状ポリエン基含有ノルボルネン化合物 [I] の調製の際に用いられるポリエン化合物原料に、上記分岐鎖状ポリエン化合物 [III] 以外に、この分岐鎖状ポリエン化合物 [III] の合成過程で生じた副生物 [III-b] :

【0087】

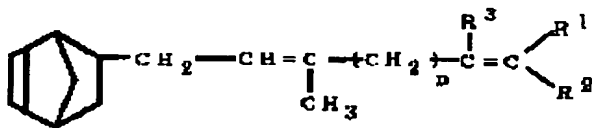
【化 24】



・・・ [III-b]

【0088】が含有されていると、この副生物 [III-b] とシクロペンタジエンとの反応により、鎖状ポリエン基含有ノルボルネン化合物 [I-a] :

【0089】
【化 25】



・・・ [I-a]

【0090】（式 [I-a] 中、 R^1 , R^2 , R^3 , n は、式 [I] の場合と同様である。）が副生してくる。後述

するように、本発明に係る不飽和エチレン系共重合体の製造に際しては、このような鎖状ポリエン基含有ノルボ

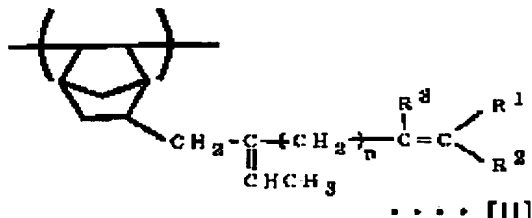
ルネン化合物 [I] とともに少量の鎖状ポリエン基含有ノルボルネン化合物 [I-a] が含まれた鎖状ポリエン基含有ノルボルネン化合物含有物 (化合物 [I] と [I-a] との混合物) を用いることもできる。

【0091】 このように、上記鎖状ポリエン基含有ノルボルネン化合物 [I] に加えて、副生物の鎖状ポリエン基含有ノルボルネン化合物 [I-a] をも含有するもの ([I] と [I-a] との混合物) を、後述するような、エチレン (i) と、炭素数 3~20 の α -オレフィン (ii) と、(iii) 鎖状ポリエン基含有ノルボルネン化合物との反応の際に、この (iii) 鎖状ポリエン基含有ノルボルネン化合物として用いると、得られる不飽和性エチレン系共重合体には、鎖状ポリエン基含有ノルボルネン化合物由来の構成単位として、上記ノルボルネン化合物 [I] 由来の下記に示す構成単位 [II] に加えて、ノルボルネン化合物 [I-a] 由来の構成単位 [II-a] が含まれたものが得られる。

【0092】 [II] :

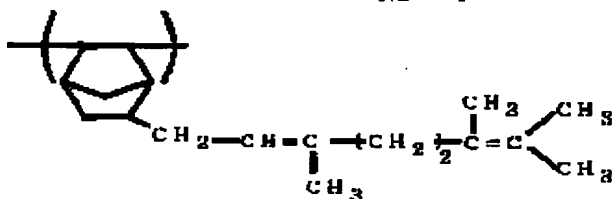
【0093】

【化26】



【0094】 [式 [II] 中、n は 1~5 の整数であり、R¹ は炭素数 1~5 のアルキル基であり、R² および R³ はそれぞれ独立して水素原子または炭素数 1~5 のアルキル基である。]

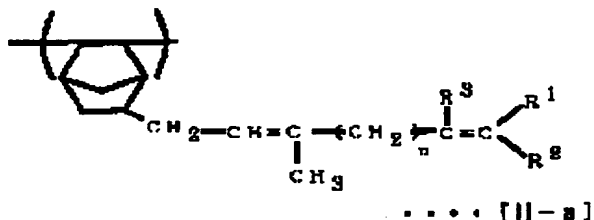
[II-a] :



【0100】 が前述したような量 (少量) で含まれたものが得られる。なお、前記式 [I-a] で表わされる鎖状ポリエン基含有ノルボルネン化合物自体は、特願平 7-75288 号明細書 (平成 7 年 (1995) 3 月 31 日出願) に記載の方法で得ることもできる。

【0095】

【化27】

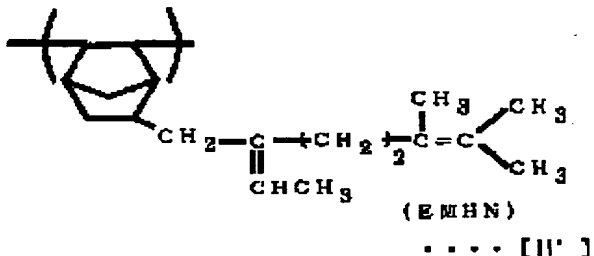


10 【0096】 (式 [II-a] 中、n、R¹、R² および R³ はそれぞれ前記 [II] の場合と同様である。)

例えば、上記鎖状ポリエン基含有ノルボルネン化合物として、[I] : EMHN { : 5-(2-エチリデン-6-メチル-5-ヘプテニル)-2-ノルボルネン } の他に、少量の副生成物 [I-a] : (5-[3,7-ジメチル-2,6-オクタジエニル]-2-ノルボルネン) を含有する「EMHN 含有物」を用いると、EMHN 由来の構成単位 [II'] :

【0097】

20 【化28】



【0098】 に加えて、上記副生物 [I-a] 由来の構成単位 [II-a'] :

【0099】

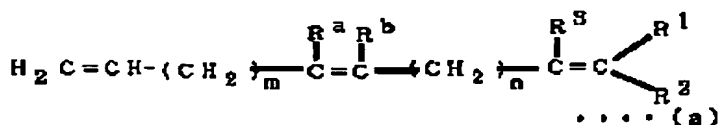
【化29】

..... [II-a']

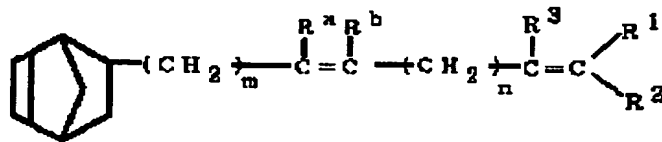
【0101】 すなわち、シクロペンタジエンと、一般式 (a) :

【0102】

【化30】



【0103】〔式 (a) 中、m, n はそれぞれ独立して 1~5 の整数を示し、R¹, R², R³ 並びに R⁴, R⁵ は、それぞれ上記式 [I] の場合と同様に、水素または炭素数 1~5 のアルキル基を示す。但し、R¹, R², R³ は、同時に水素であることはない。〕で表わされる鎖



..... (b)

【0105】〔式 (b) 中、m, n, R¹, R², R³, R⁴, R⁵ は、式 (a) の場合と同様のものを示す。〕で表わされる鎖状ポリエン基含有ノルボルネン化合物を得ることもできる。

【0106】なお、本明細書中においては、特にその趣旨に反しない限り、単に、「鎖状ポリエン基含有ノルボルネン化合物」と言うときは、鎖状ポリエン基含有ノルボルネン化合物 [I] および鎖状ポリエン基含有ノルボルネン化合物 [I-a] の両者を含む意味で用い、また、「鎖状ポリエン基含有ノルボルネン化合物から誘導される構成単位」と言うときは、鎖状ポリエン基含有ノルボルネン化合物 [I] から誘導される構成単位 [II] および鎖状ポリエン基含有ノルボルネン化合物 [I-a] から誘導される構成単位 [II-a] の両者を含む意味で用いる。

【0107】本発明に係る不飽和性エチレン系共重合体は、上記 (i) エチレンから誘導される構成単位を、92 モル%を越えて99.9モル%以下、好ましくは92.5~99.5モル%、さらに好ましくは92.5~99.0モル%の量で、(ii)炭素数3~20のα-オレフィンから誘導される構成単位を、0モル%以上でかつ8モル%未満、0.1~7.0モル%、さらに好ましくは0.5~7.0モル%の量で、また (iii) 上記一般式 [I] で表される鎖状ポリエン基含有ノルボルネン化合物から誘導される構成単位を0.1モル%以上でかつ8モル%未満、好ましくは0.2~7.0モル%、さらに好ましくは0.3~5.0モル%の量で含有している。

【0108】エチレン単位 (i) が92モル%以下では、共重合体の剛性、耐熱性が低下する傾向があり、99.9モル%を超えると化学反応性が低下する傾向がある。α-オレフィン単位 (iii) が8モル%を超えると共重合体の剛性、耐熱性が低下する傾向がある。

【0109】(iii)鎖状ポリエン基含有ノルボルネン化合物成分がこのような範囲にあると、化学反応性に富み、グラフト変性が容易で、しかも接着性、塗装性、印刷性などに優れた不飽和性エチレン系共重合体樹脂が得られるので好ましい。

【0110】このような本発明に係る不飽和性エチレン系共重合体において、(iii) 前記一般式 [I] で表される

鎖状ポリエン基含有ノルボルネン化合物とを反応させることにより、下記式 (b) :

【0104】

〔化31〕

鎖状ポリエン基含有ノルボルネン化合物から誘導される構成単位は、実質的に前記一般式 [II] で表される構造を有している。

【0111】なお鎖状ポリエン基含有ノルボルネン化合物から誘導される構成単位が上記構造を有していることは、その共重合体の¹³C-NMRスペクトルを測定することによって確認することができる。

【0112】本発明に係る不飽和性エチレン系共重合体は、135℃、デカリン中で測定した極限粘度 [η] が0.05~1.0 dl/g、好ましくは0.1~7 dl/g、さらに好ましくは0.2~5 dl/gである。

【0113】この極限粘度 [η] が0.05 dl/g以下では共重合体の機械物性が低下する傾向があり、1.0 dl/gを超えると成形性に劣る傾向がある。上記のような本発明に係る不飽和性エチレン系共重合体は、化学反応性に優れ、グラフト変性が容易となり、接着性、塗装性、印刷性に優れている。

【0114】このような不飽和性エチレン系共重合体は、樹脂改質剤として、用いることができる。具体的には、本発明に係る不飽和性エチレン系共重合体を樹脂改質剤として、たとえばポリプロピレン、ポリエチレン、ポリブテン、ポリスチレンなどに添加すると、グラフト変性が容易となり、接着性、塗装性、印刷性などが飛躍的に向上する。

【0115】〔不飽和性エチレン系共重合体の製造〕上記のような本発明に係る不飽和性エチレン系共重合体は、(i) エチレンと、(ii)炭素数3~20のα-オレフィンと、(iii) 上記鎖状ポリエン基含有ノルボルネン化合物とを、触媒の存在下に共重合させて得られる。

【0116】このような触媒としては、[a] バナジウム (V)、ジルコニウム (Zr)、チタニウム (Ti) などの遷移金属化合物 (i) と、[b] 有機アルミニウム化合物 (有機アルミニウムオキシ化合物) および/またはイオン化イオン性化合物 (ii) と、からなる触媒などが使用できる。

【0117】具体的には、[a-1] 固体状チタン触媒成分と、[b-1] 有機アルミニウム化合物とからなるチタン系触媒、[a-2] 可溶性バナジウム化合物と、[b-1] 有機アルミニウム化合物とからなるバナジウム系触媒、

あるいは [a-3] 周期律表第 IVB 族から選ばれる遷移金属のメタロセン化合物と、[b-2] 有機アルミニウムオキシ化合物および/またはイオン化イオン性化合物とからなるメタロセン系触媒、が特に好ましく用いられる。

【0118】本発明で用いられる固体チタン触媒成分 [a-1] は、下記のようなマグネシウム化合物、チタン化合物、および電子供与体を接触させることにより調製される。

【0119】本発明において、固体チタン触媒成分 [a-1] の調製に用いられるチタン化合物としては、たとえば $Ti(OR)_gX_{4-g}$ (R は炭化水素基、X はハロゲン原子、 $0 \leq g \leq 4$) で示される 4 価のチタン化合物を挙げることができる。

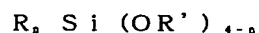
【0120】これらの中で、ハロゲン含有チタン化合物、特にテトラハロゲン化チタンが好ましい。中でも、四塩化チタンが特に好ましく用いられる。また、本発明では、3 価のチタン化合物、4 価のチタン化合物が用いられるが、特に 4 価のチタン化合物が好ましい。

【0121】本発明において、固体チタン触媒成分 [a-1] の調製に用いられるマグネシウム化合物としては、還元性を有するマグネシウム化合物および還元性を有しないマグネシウム化合物を挙げることができる。

【0122】ここで還元性を有するマグネシウム化合物としては、たとえばマグネシウム・炭素結合あるいはマグネシウム・水素結合を有するマグネシウム化合物を挙げることができる。

【0123】これら還元性を有しないマグネシウム化合物は、上述した還元性を有するマグネシウム化合物から誘導した化合物あるいは触媒成分の調製時に誘導した化合物であってもよい。

【0124】なお本発明において、マグネシウム化合物は上記の還元性を有するマグネシウム化合物および還元性を有しないマグネシウム化合物の他に、上記のマグネシウム化合物と他の金属との錯化合物、複化合物あるいは他の金属化合物との混合物であってもよい。さらに上記の化合物を 2 種以上組み合わせた混合物であってもよい。



(式中、R および R' は炭化水素基であり、n は $0 < n < 4$ を満たす数である。)

さらに電子供与体触媒成分として、下記のような一般式



(式中、R¹ はシクロペンチル基もしくはアルキル基を有するシクロペンチル基であり、R² はアルキル基、シクロペンチル基およびアルキル基を有するシクロペンチル基からなる群より選ばれる基であり、R' は炭化水素基であり、m は $0 \leq m \leq 2$ を満たす数である。)

上記式 [2] において、R¹ はシクロペンチル基もしくはアルキル基を有するシクロペンチル基であり、シクロペンチル基以外には、たとえば、2-メチルシクロペンチ

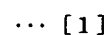
【0125】本発明においては、これらの中でも、還元性を有しないマグネシウム化合物が好ましく、特に好ましくはハロゲン含有マグネシウム化合物であり、さらに、これらの中でも塩化マグネシウム、アルコキシ塩化マグネシウム、アリロキシ塩化マグネシウムが好ましく用いられる。

【0126】本発明において、固体チタン触媒成分 [a-1] の調製に用いられる電子供与体としては、有機カルボン酸エステル、多価カルボン酸エステルなどが挙げられる。

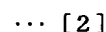
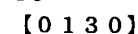
【0127】固体チタン触媒成分 [a-1] は、上記したようなマグネシウム化合物 (もしくは金属マグネシウム)、電子供与体およびチタン化合物を接触させることにより製造することができる。固体チタン触媒成分 [a-1] を製造するには、マグネシウム化合物、チタン化合物、電子供与体から高活性チタン触媒成分を調製する公知の方法を採用することができる。なお、上記の成分は、たとえばケイ素、リン、アルミニウムなどの他の反応試剤の存在下に接触させてもよい。

【0128】本発明で用いられる有機アルミニウム化合物触媒成分 [b-1] としては、少なくとも分子内に 1 個の Al-炭素結合を有する化合物が利用できる。このような化合物としては、たとえば、(i) 一般式 (R¹)₃Al(O(R²))_pH_qX_r (式中、R¹ および R² は炭素原子を通常 1~15 個、好ましくは 1~4 個含む炭化水素基であり、これらは互いに同一でも異なってもよい。X はハロゲン原子を表わし、m は $0 < m \leq 3$ 、n は $0 \leq n < 3$ 、p は $0 \leq p < 3$ 、q は $0 \leq q < 3$ を満たす数であって、しかも、 $m+n+p+q=3$ である) で表わされる有機アルミニウム化合物、(ii) 一般式 (M¹)₃Al(R¹)₃ (式中、M¹ は Li、Na、K であり、R¹ は前記 (i) における R¹ と同じ) で表わされる第 I 属金属とアルミニウムとの錯アルキル化物などを挙げることができる。

【0129】また電子供与体として、下記のような一般式 [I I] で示される有機ケイ素化合物を用いることもできる。



[2] で示される有機ケイ素化合物を用いることもできる。



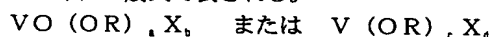
ル基、3-メチルシクロペンチル基、2-エチルシクロペンチル基、2,3-ジメチルシクロペンチル基などのアルキル基を有するシクロペンチル基を挙げることができる。

【0131】本発明で用いられるチタン系触媒は、固体チタン触媒成分 [a-1] と、有機アルミニウム化合物触媒成分 [b-1] と、必要に応じて電子供与体触媒成分とから形成されるが、これら触媒成分には α -オレフィンが予備重合されていてよい、予備重合の際、オレフィ

ン重合用触媒 1 g 当り、0.1~500 g、好ましくは 0.3~300 g、特に好ましくは 1~100 g の量で α -オレフィンあるいは高級 α -オレフィンを予備重合させる。

【0132】予備重合は、不活性炭化水素媒体にオレフィンあるいは高級 α -オレフィンおよび上記の触媒成分を加え、温和な条件下に行うことが好ましい。予備重合で使用する高級 α -オレフィンは、後述する本重合で使用される高級 α -オレフィンと同一であっても、異なってもよい。

【0133】本発明で用いられるバナジウム系触媒を形成する [a-2] 可溶性バナジウム化合物は、具体的には、下記一般式で表される。



式中、R は炭化水素基であり、X はハロゲン原子であり、a、b、c、d はそれぞれ $0 \leq a \leq 3$ 、 $0 \leq b \leq 3$ 、 $2 \leq a+b \leq 3$ 、 $0 \leq c \leq 4$ 、 $0 \leq d \leq 4$ 、 $3 \leq c+d \leq 4$ を満たす。

【0134】また上記可溶性バナジウム化合物は、電子供与体を接触させて得られる、これらの可溶性バナジウム化合物の電子供与体付加物として用いることもできる。バナジウム系触媒を形成する [b-1] 有機アルミニウム化合物は、チタン系触媒を形成する [b-1] 有機アルミニウム化合物と同様のものを用いることができる。

【0135】次に本発明で用いられるメタロセン系触媒を形成する [a-3] メタロセン化合物と [b-2] 有機アルミニウムオキシ化合物またはイオン化イオン性化合物とからなる触媒について説明する。

【0136】メタロセン系触媒を形成する [a-3] 周期律表第 IVB 族から選ばれる遷移金属のメタロセン化合物は、具体的には、次式 [V] で表される。



式 [V] 中、M は周期律表第 IVB 族から選ばれる遷移金属であり、具体的にジルコニウム、チタンまたはハフニウムであり、x は遷移金属の原子価である。

【0137】L は遷移金属に配位する配位子であり、これらのうち少なくとも 1 個の配位子 L はシクロペンタジエニル骨格を有する配位子であり、このシクロペンタジエニル骨格を有する配位子は置換基を有していてもよい。

【0138】シクロペンタジエニル骨格を有する配位子としては、たとえば、シクロペンタジエニル基、メチルシクロペンタジエニル基、エチルシクロペンタジエニル基、n-または i-プロピルシクロペンタジエニル基、n-、i-、sec-、t-、ブチルシクロペンタジエニル基、ジメチルシクロペンタジエニル基、メチルプロピルシクロペンタジエニル基、メチルブチルシクロペンタジエニル基、メチルベンジルシクロペンタジエニル基などのアルキルまたはシクロアルキル置換シクロペンタジエニル基、さらにインデニル基、4,5,6,7-テトラヒドロインデニル

基、フルオレニル基などが挙げられる。

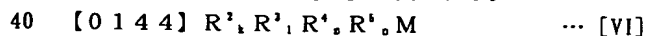
【0139】これらの基は、ハロゲン原子、トリアルキルシリル基などで置換されていてもよい。式 [V] で示される化合物が配位子 L としてシクロペンタジエニル骨格を有する基を 2 個以上有する場合には、そのうち 2 個のシクロペンタジエニル骨格を有する基同士は、エチレン、プロピレンなどのアルキレン基、イソプロピリデン、ジフェニルメチレンなどの置換アルキレン基、シリレン基またはジメチルシリレン基、ジフェニルシリレン基、メチルフェニルシリレン基などの置換シリレン基などを介して結合されていてもよい。

【0140】シクロペンタジエニル骨格を有する配位子以外の L としては、炭素数 1~12 の炭化水素基、アルコキシ基、アリーロキシ基、スルホン酸含有基 ($-SO_3R^1$)、ハロゲン原子または水素原子 (ここで、 R^1 はアルキル基、ハロゲン原子で置換されたアルキル基、アリール基またはハロゲン原子またはアルキル基で置換されたアリール基である。) などが挙げられる。

【0141】炭素数 1~12 の炭化水素基としては、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基などが挙げられ、より具体的には、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基などのアルキル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基などのシクロアルキル基、フェニル基、トリル基などのアリール基、ベンジル基、ネオフィル基などのアラルキル基が挙げられる。

【0142】また、アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基などが挙げられる。アリーロキシ基としては、フェノキシ基などが挙げられ、スルホン酸含有基 ($-SO_3R^1$) としては、メタンスルホナト基、p-トルエンスルホナト基、トリフルオロメタンスルホナト基、p-クロルベンゼンスルホナト基などが挙げられる。

【0143】ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素が挙げられる。上記式で表されるメタロセン化合物は、たとえば遷移金属の原子価が 4 である場合、より具体的には下記式 [VI] で表される。



式 [VI] 中、M は上記遷移金属であり、 R^1 はシクロペンタジエニル骨格を有する基 (配位子) であり、 R^1 、 R^1 および R^1 は、それぞれ独立にシクロペンタジエニル骨格を有する基または上記一般式 [V] 中のシクロペンタジエニル骨格を有する配位子以外の L と同様である。k は 1 以上の整数であり、 $k+1+m+n=4$ である。

【0145】以下に、M がジルコニウムであり、かつシクロペンタジエニル骨格を有する配位子を少なくとも 2 個含むメタロセン化合物を例示する。ビス (シクロペン

タジエニル) ジルコニウムモノクロリドモノハイドライド、ビス(シクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド、ビス(1-メチル-3-ブチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムビス(トリフルオロメタンスルホナト)、ビス(1,3-ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリドなど。

【0146】上記の1, 3-位置換シクロペンタジエニル基を1, 2-位置換シクロペンタジエニル基に置換えた化合物を本発明で用いることもできる。また上記式

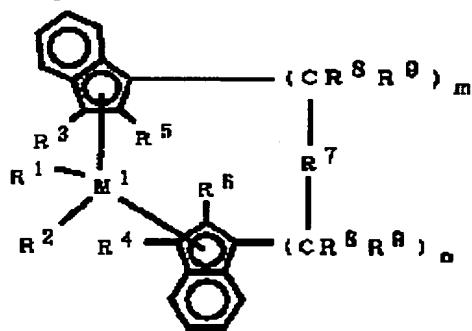
【VI】において、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 の少なくとも2個、例えば R^1 および R^2 がシクロペンタジエニル骨格を有する基(配位子)であり、この少なくとも2個の基はアルキレン基、置換アルキレン基、シリレン基または置換シリレン基などを介して結合されているブリッジタイプのメタロセン化合物を例示することもできる。このとき R^3 および R^4 はそれぞれ独立に式【V】中で説明したシクロペンタジエニル骨格を有する配位子以外のLと同様である。

【0147】このようなブリッジタイプのメタロセン化合物としては、エチレンビス(インデニル) ジメチルジルコニウム、エチレンビス(インデニル) ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン(シクロペンタジエニル-フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジフェニルシリレンビス(インデニル) ジルコニウムジクロリド、メチルフェニルシリレンビス(インデニル) ジルコニウムジクロリドなどが挙げられる。

【0148】さらに、下記式【A】で示される特開平4-268307号公報に記載のメタロセン化合物が挙げられる。

【0149】

【化32】



.....【A】

【0150】式【A】中、 M^1 は周期律表の第IVB族の金属であり、具体的には、例えば、チタニウム、ジルコニウム、ハフニウムを挙げることができる。 R^1 および R^2 は、互いに同じでも異なっているもよく、水素原子、炭素原子数1~10好ましくは1~3のアルキル基、炭素原子数1~10好ましくは1~3のアルコキシ基、炭素原子数6~10好ましくは6~8のアリール基、炭素原子数6~10好ましくは6~8のアリールオキシ基、炭素原子数2~10好ましくは2~4のアルケニル基、炭素原子数7~40好ましくは7~10のアリールアルキル基、炭素原子数7~40好ましくは7~12のアルキルアリール基、炭素原子数8~40好ましくは8~12のアリールアルケニル基、またはハロゲン原子好ましくは塩素原子である。

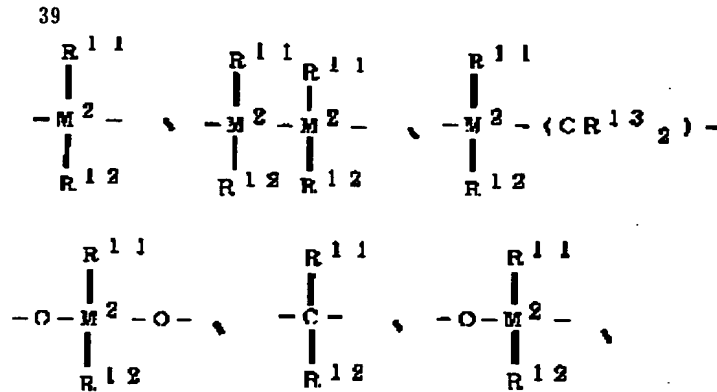
【0151】 R^3 および R^4 は、互いに同じでも異なっているもよく、水素原子、ハロゲン原子好ましくは弗素原子、塩素原子または臭素原子、ハロゲン化されていてもよい炭素原子数1~10好ましくは1~4のアルキル基、炭素原子数6~10好ましくは6~8のアリール基、 $-NR^{10}$ 、 $-SR^{10}$ 、 $-OSiR^{10}$ 、 $-SiR^{10}$ 、または $-PR^{10}$ 基であり、その際 R^{10} はハロゲン原子好ましくは塩素原子、または、炭素原子数1~10好ましくは1~3のアルキル基、または炭素原子数6~10好ましくは6~8のアリール基である。

【0152】 R^1 および R^2 は特に水素原子であることが好ましい。 R^3 および R^4 は互いに同じでも異なっているもよく、好ましくは同じであり、 R^3 および R^4 は水素原子でないという条件のもとで R^3 および R^4 について記載した意味を有する。 R^3 および R^4 は、好ましくはハロゲン化されていてもよい炭素原子数1~4のアルキル基、具体的には、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基またはトリフルオロメチル基等が挙げられ、メチル基が好ましい。

【0153】 R^7 は、下記：

【0154】

【化33】



【0155】 $=BR^{11}$ 、 $=AlR^{11}$ 、 $-Ge-$ 、 $-Sn-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $=SO$ 、 $=SO_2$ 、 $=NR^{11}$ 、 $=CO$ 、 $=PR^{11}$ または $=P(O)R^{11}$ であり、その際 R^{11} 、 R^{12} および R^{13} は互いに同じでも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~10好ましくは1~4のアルキル基さらに好ましくはメチル基、炭素原子数1~10のフルオロアルキル基好ましくは CF_3 基、炭素原子数6~10好ましくは6~8のアリール基、炭素原子数6~10のフルオロアリール基好ましくはペンタフルオロフェニル基、炭素原子数1~10好ましくは1~4のアルコキシ基特に好ましくはメトキシ基、炭素原子数2~10好ましくは2~4のアルケニル基、炭素原子数7~40好ましくは7~10のアリールアルキル基、炭素原子数8~40好ましくは8~12のアリールアルケニル基、または炭素原子数7~40好ましくは7~12のアルキルアリール基であり、また「 R^{11} と R^{12} 」または「 R^{11} と R^{13} 」とは、それぞれそれらが結合する炭素原子と一緒に環を形成してもよい。

【0156】 M^2 は珪素、ゲルマニウムまたは錫、好ましくは珪素またはゲルマニウムである。 R^{11} は、 $=CR^{11}R^{12}$ 、 $=SiR^{11}R^{12}$ 、 $=GeR^{11}R^{12}$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $=SO$ 、 $=PR^{11}$ または $=P(O)R^{11}$ であることが好ましい。

【0157】 R^1 および R^2 は互いに同じであっても異なってもよく、 R^{11} について記載したと同じ意味を有する。 m および n は互いに同じであっても異なってもよく、0、1または2、好ましくは0または1であり、 $m+n$ は0、1または2、好ましくは0または1である。

【0158】このような化合物の内でも、下記の化合物がある。 rac -エチレン(2-メチル-1-インデニル)、 η -ジルコニウム-ジクロライド、 rac -ジメチルシリレン(2-メチル-1-インデニル)、 η -ジルコニウム-ジクロライド。

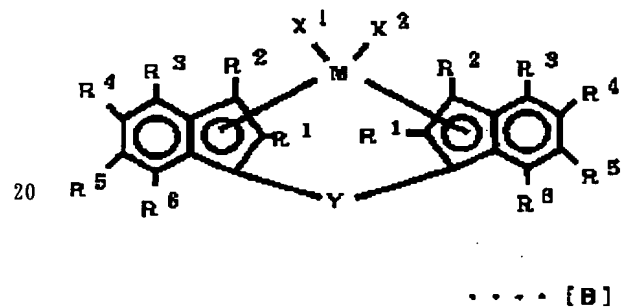
【0159】このようなメタロセンの製造方法については、従来より公知の方法にて製造することができる

(例：特開平4-268307号公報参照)。本発明では、下記式[B]で示される遷移金属化合物(メタロセ

ン化合物)を用いることもできる。

【0160】

【化34】



【0161】式[B]中、 M は周期律表第IVB族の遷移金属原子を示し、具体的には、チタニウム、ジルコニウム、ハフニウムである。 R^1 および R^2 は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~20の炭化水素基、炭素数1~20のハロゲン化炭化水素基、ケイ素含有基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基またはリン含有基を示し、具体的には、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素などのハロゲン原子；メチル、エチル、プロピル、ブチル、ヘキシル、シクロヘキシル、オクチル、ノニル、ドデシル、アイコシル、ノルボルニル、アダマンチルなどのアルキル基、ビニル、プロペニル、シクロヘキセニルなどのアルケニル基、ベンジル、フェニルエチル、フェニルプロピルなどのアリールアルキル基、フェニル、トリル、ジメチルフェニル、トリメチルフェニル、エチルフェニル、プロピルフェニル、ピフェニル、ナフチル、メチルナフチル、アントラセニル、フェナントリルなどのアリール基などの炭素数1から20の炭化水素基；前記炭化水素基にハロゲン原子が置換したハロゲン化炭化水素基；メチルシリル、フェニルシリルなどのモノ炭化水素置換シリル、ジメチルシリル、ジフェニルシリルなどのジ炭化水素置換シリル、トリメチルシリル、トリエチルシリル、トリプロピルシリル、トリシクロヘキシルシリル、トリフェニルシリル、ジメチルフェニルシリル、メチルジフェニルシリル、トリトリルシリル、トリナフチルシリルなどのトリ炭化水素置換シリル、トリメチルシリルエーテルなどの炭化水素置換シリ

30

40

50

ルのシリルエーテル、トリメチルシリルメチルなどのケイ素置換アルキル基、トリメチルシリルフェニルなどのケイ素置換アリール基、などのケイ素含有基；ヒドロキシ基、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシなどのアルコキシ基、フェノキシ、メチルフェノキシ、ジメチルフェノキシ、ナフトキシなどのアリローキシ基、フェニルメトキシ、フェニルエトキシなどのアリールアルコキシ基などの酸素含有基；前記酸素含有基の酸素がイオウに置換した置換基などのイオウ含有基；アミノ基、メチルアミノ、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、ジプロピルアミノ、ジブチルアミノ、ジシクロヘキシルアミノなどのアルキルアミノ基、フェニルアミノ、ジフェニルアミノ、ジトリルアミノ、ジナフチルアミノ、メチルフェニルアミノなどのアリールアミノ基またはアルキルアリールアミノ基などの窒素含有基；ジメチルフォスフィノ、ジフェニルフォスフィノなどのフォスフィノ基などのリン含有基である。

【0162】これらのうち R^1 は炭化水素基であることが好ましく、特にメチル、エチル、プロピルの炭素数 1～3 の炭化水素基であることが好ましい。また R^2 は水素、炭化水素基が好ましく、特に水素あるいは、メチル、エチル、プロピルの炭素数 1～3 の炭化水素基であることが好ましい。

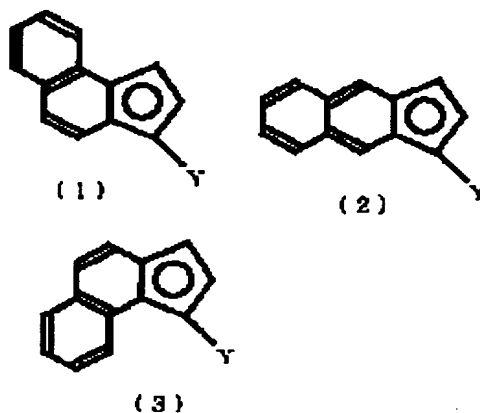
【0163】 R^3 、 R^4 、 R^5 および R^6 は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1～20 の炭化水素基、炭素数 1～20 のハロゲン化炭化水素基を示し、このうち水素、炭化水素基またはハロゲン化炭化水素基であることが好ましい。 R^3 と R^4 、 R^4 と R^5 、 R^5 と R^6 のうち少なくとも 1 組は、それらが結合している炭素原子と一緒に、単環の芳香族環を形成していてもよい。

【0164】また芳香族環を形成する基以外の基は、炭化水素基またはハロゲン化炭化水素基が 2 種以上ある場合には、これらが互いに結合して環状になっていてもよい。なお R^6 が芳香族基以外の置換基である場合、水素原子であることが好ましい。

【0165】ハロゲン原子、炭素数 1～20 の炭化水素基、炭素数 1～20 のハロゲン化炭化水素基として、具体的には、前記 R^1 および R^2 と同様の基が例示できる。 R^3 と R^4 、 R^4 と R^5 、 R^5 と R^6 のうち少なくとも 1 組が互いに結合して形成する単環の芳香族環を含む、M に配位する配位子としては以下に示すようなものが挙げられる。

【0166】

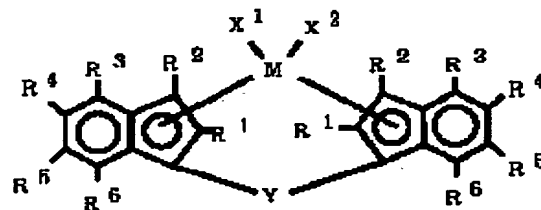
【化 3 5】



【0167】これらのうち上記式 (1) で示されるものが好ましい。本発明においては、また下記式 [C] で示される遷移金属化合物（メタロセン化合物）を用いることもできる。

【0168】

【化 3 6】



..... [C]

【0169】式 [C] 中、M、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 および R^6 としては、前記式 [B] の場合と同様なものが挙げられる。 R^3 、 R^4 、 R^5 および R^6 のうち、 R^3 を含む 2 個の基が、アルキル基であることが好ましく、 R^3 と R^5 、または R^3 と R^6 がアルキル基であることが好ましい。このアルキル基は、2 級または 3 級アルキル基であることが好ましい。また、このアルキル基は、ハロゲン原子、ケイ素含有基で置換されていてもよく、ハロゲン原子、ケイ素含有基としては、 R^1 、 R^2 で例示した置換基が挙げられる。

【0170】 R^3 、 R^4 、 R^5 および R^6 で示される基のうち、アルキル基以外の基は、水素原子であることが好ましい。炭素数 1～20 の炭化水素基としては、メチル、エチル、n-プロピル、i-プロピル、n-ブチル、i-ブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、ペンチル、ヘキシル、シクロヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、ドデシル、アイコシル、ノルボルニル、アダマンチルなどの直鎖状、分岐状アルキル基および環状アルキル基；ベンジル、フェニルエチル、フェニルプロピル、トリルメチルなどのアリールアルキル基などが挙げられ、2 重結合、3 重結合を含んでいてもよい。

【0171】また R^3 、 R^4 、 R^5 および R^6 から選ばれる 2 種の基が互いに結合して芳香族環以外の単環あるいは多環を形成していてもよい。ハロゲン原子として、

具体的には、前記 R' および R' と同様の基が例示できる。

【0172】 X'、X'、Y および R' としては、前記式 [B] の場合と同様のものが挙げられる。以下に上記式 [C] で示されるメタロセン化合物（遷移金属化合物）の具体的な例を示す。

【0173】 rac-ジメチルシリレン-ビス(4,7-ジメチル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス(2,4,7-トリメチル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス(2,4,6-トリメチル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド。

【0174】 本発明では、上記のような化合物においてジルコニウム金属を、チタニウム金属、ハフニウム金属に置き換えた遷移金属化合物を用いることもできる。上記遷移金属化合物は、通常ラセミ体として用いられるが、R型またはS型を用いることもできる。

【0175】 本発明では、また式 [C] で示される遷移金属化合物（メタロセン化合物）として、他の態様には下記のものがある。R' としては、炭化水素基であることが好ましく、特にメチル、エチル、プロピル、ブチルの炭素数 1~4 の炭化水素基であることが好ましい。

【0176】 また、X'、X' としては、ハロゲン原子、炭素数 1~20 の炭化水素基であることが好ましい。R' は、炭素数 6~16 のアリール基を示し、具体的には、フェニル、 α -ナフチル、 β -ナフチル、アントラセニル、フェナントリル、ピレニル、アセナフチル、フェナレニル（ペリナフテニル）、アセアントリレニルなどである。これらのうちフェニル、ナフチルであることが好ましい。これらのアリール基は、前記 R' と同様のハロゲン原子、炭素数 1~20 の炭化水素基、炭素数 1~20 のハロゲン化炭化水素基で置換されていてもよい。

【0177】 このような遷移金属化合物（メタロセン化合物）の具体的な例を示す。rac-ジメチルシリレン-ビス(4-フェニル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス(2-メチル-4-フェニル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス(2-メチル-4-(α -ナフチル)-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス(2-メチル-4-(β -ナフチル)-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス(2-メチル-4-(1-アントラセニル)-1-インデニル)ジルコニウムジクロリドなど。

【0178】 本発明では、上記のような化合物においてジルコニウム金属を、チタニウム金属、ハフニウム金属に置き換えた遷移金属化合物を用いることもできる。また本発明では、下記式 [E-1] で示されるメタロセン化合物を用いることもできる。

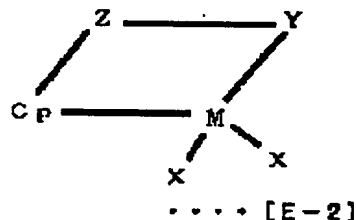
【0179】 $L^*MX_2 \cdots [E-1]$

(Mは、周期率表第IV族またはランタニド系列の金属で

あり、 L^* は、非局在化 π 結合基の誘導体であり、金属 M 活性サイトに拘束幾何形状を付与しており、X は、それぞれ独立に水素、ハロゲンまたは 20 以下の炭素、ケイ素またはゲルマニウムを含有する炭化水素基、シリル基またはゲルミル基である。) このような式 [E-1] で示される化合物のうちでも、具体的に、下記式 [E-2] で示される化合物が好ましい。

【0180】

【化37】



【0181】 式中、M はチタン、ジルコニウムまたはハフニウムであり、X は、上記と同様である。Cp は M に π 結合しており、かつ置換基 Z を有する置換シクロペンタジエニル基である。

【0182】 Z は酸素、イオウ、ホウ素または周期率表第IVA族の元素（たとえばケイ素、ゲルマニウムまたは錫）であり、Y は窒素、リン、酸素またはイオウを含む配位子であり、Z と Y とで縮合環を形成してもよい。

【0183】 このような式 [E-2] で示される化合物としては、具体的に、(ジメチル(η^5 -ブチルアミド)(テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル)シラン)チタンジクロリド、((η^5 -ブチルアミド)(テトラメチル- η^5 -シクロペンタジエニル)-1,2-エタンジイル)チタンジクロリドなどが挙げられる。

【0184】 本発明では、上記のようなメタロセン化合物は、2種以上組合わせて用いることもできる。上記説明においては、メタロセン化合物としてチタン化合物について例示したが、チタンを、ジルコニウムまたはハフニウムに置換えた化合物を例示することもできる。

【0185】 これらの化合物は単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。本発明では、上記メタロセン化合物 [E-1] および [E-2] としては、中心の金属原子がジルコニウムであり、少なくとも2個のシクロペンタジエニル骨格を含む配位子を有するジルコノセン化合物が好ましく用いられる。なお前記のメタロセン化合物 [VI] では、中心の金属原子がチタンであることが好ましい。

【0186】 これらメタロセン化合物は、炭化水素あるいはハロゲン化炭化水素に希釈して用いてもよい。また上記のようなメタロセン化合物は、粒子状担体化合物と接触させて用いることもできる。

【0187】 担体化合物としては、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 B_2O_3 、 MgO 、 ZrO_2 、 CaO 、 TiO_2 、 ZnO 、 SnO_2 、 BaO 、 ThO などの無機担体化合物、ポ

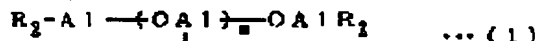
リエチレン、ポリプロピレン、ポリ-1-ブテン、ポリ4-メチル-1-ペンテン、スチレン-ジビニルベンゼン共重合体などの樹脂を用いることができる。これらの担体化合物は、二種以上組み合わせて用いることもできる。

【0188】次に本発明でメタロセン系触媒を形成する際に用いられる [b 2] 有機アルミニウムオキシ化合物およびイオン化イオン性化合物について説明する。本発明で用いられる有機アルミニウムオキシ化合物は、従来公知のアルミノオキサンであってもよく、またベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物であってもよい。

【0189】このような従来公知のアルミノオキサンは、具体的には、下記一般式で表される。

【0190】

【化38】



【0191】（上記一般式において、Rはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などの炭化水素基であり、好ましくはメチル基、エチル基、とくに好ましくはメチル基であり、mは2以上、好ましくは5～40の整数である。）

ここで、このアルミノオキサンは式 (OA1 (R¹)) で表されるアルキルオキシアルミニウム単位および式 (OA1 (R²)) で表されるアルキルオキシアルミニウム単位 [ここで、R¹ および R² はRと同様の炭化水素基を例示することができ、R¹ および R² は相異なる基を表す] からなる混合アルキルオキシアルミニウム単位から形成されていてもよい。

【0192】なお本発明で用いられる有機アルミニウムオキシ化合物は、少量のアルミニウム以外の金属の有機化合物成分を含有していてもよい。イオン化イオン性化合物としては、ルイス酸、イオン性化合物、ボラン化合物およびカルボラン化合物を例示することができる。

【0193】ルイス酸としては、BR₃ (Rは、フッ素、メチル基、トリフルオロメチル基などの置換基を有していてもよいフェニル基またはフッ素である。) で示される化合物が挙げられ、たとえばトリフルオロボロン、トリフェニルボロン、トリス (4-フルオロフェニル) ボロン、トリス (3,5-ジフルオロフェニル) ボロン、トリス (4-フルオロメチルフェニル) ボロン、トリス (ペンタフルオロフェニル) ボロン、トリス (p-トリル) ボロン、トリス (o-トリル) ボロン、トリス (3,5-

ジメチルフェニル) ボロンなどが挙げられる。

【0194】イオン性化合物としては、トリアルキル置換アンモニウム塩、N,N-ジアルキルアニリニウム塩、ジアルキルアンモニウム塩、トリアリールホスフォニウム塩などを挙げることができる。

【0195】具体的に、トリアルキル置換アンモニウム塩としては、たとえばトリエチルアンモニウムテトラ (フェニル) ホウ素、トリプロピルアンモニウムテトラ (フェニル) ホウ素、トリ (n-ブチル) アンモニウムテトラ (フェニル) ホウ素などが挙げられる。

【0196】ジアルキルアンモニウム塩としては、たとえばジ (1-プロピル) アンモニウムテトラ (ペンタフルオロフェニル) ホウ素、ジシクロヘキシルアンモニウムテトラ (フェニル) ホウ素などが挙げられる。

【0197】さらにイオン性化合物として、トリフェニルカルベニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート、N,N-ジメチルアニリニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート、フェロセニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレートなどを挙げることもできる。

【0198】さらに、ボラン化合物としては、下記のような化合物を挙げることもできる。即ち、具体的には、ボラン化合物としては、デカボラン (14) ; ビス [トリ (n-ブチル) アンモニウム] ノナボレート、ビス [トリ (n-ブチル) アンモニウム] デカボレート、ビス [トリ (n-ブチル) アンモニウム] ビス (ドデカハイドライドドデカボレート) ニッケル酸塩 (III) などの金属ボランアニオンの塩などが挙げられる。

【0199】また、カルボラン化合物としては、4-カルバノナボラン (14) 、1,3-ジカルバノナボラン (13) 、ビス [トリ (n-ブチル) アンモニウム] ビス (ウンデカハイドライド-7-カルバウンデカボレート) ニッケル酸塩 (IV) などの金属カルボランアニオンの塩などが挙げられる。

【0200】上記のようなイオン化イオン性化合物は、2種以上組合わせて用いてもよい。本発明においては、有機アルミニウムオキシ化合物および/または上記イオン化イオン性化合物は、上述した担体化合物に担持させて用いることもできる。

【0201】また触媒 [b] を形成するに際しては、有機アルミニウムオキシ化合物および/またはイオン化イオン性化合物とともに前述した有機アルミニウム化合物を用いてもよい。

【0202】本発明では、上記のような触媒の存在下に (i) エチレン、(ii) 炭素数3～20のα-オレフィンおよび (iii) 上記鎖状ポリエン基含有ノルボルネン化合物を、通常液相で共重合させる。この際、一般に炭化水素溶媒が用いられるが、プロピレン等のα-オレフィンを溶媒として用いてもよい。

【0203】(i) エチレンと(ii) 炭素数3～20のα-

オレフィンと (iii) 上記鎖状ポリエン基含有ノルボルネン化合物とは、バッチ法、あるいは連続法いずれの方法で共重合されてもよい。共重合を連続法で実施するに際しては、上記触媒は以下のような濃度で用いられる。

【0204】本発明において、[a-1] 固体状チタン触媒成分と、[b-1] 有機アルミニウム化合物とからなる触媒が用いられる場合には、固体状チタン触媒成分は、重合容積 1 リットル当たり、チタン原子に換算して、通常は約 0.001 ~ 約 1.0 ミリモル、好ましくは約 0.005 ~ 0.5 ミリモルの量で用いられる。また、有機アルミニウム触媒成分は、固体状チタン触媒成分中のチタン原子 1 モルに対し、有機アルミニウム化合物触媒成分中の金属原子は、通常約 10 ~ 500 モル、好ましくは約 20 ~ 200 モルとなるような量で用いられる。さらに、電子供与体触媒成分は、必要により有機アルミニウム化合物触媒成分中の金属原子 1 モル当たり、通常は約 0.001 ~ 10 モル、好ましくは 0.01 ~ 2 モル、特に好ましくは 0.05 ~ 1 モルとなるような量で用いられる。

【0205】本発明において、[a-2] 可溶性バナジウム化合物と [b-1] 有機アルミニウム化合物とからなる触媒が用いられる場合には、重合系内の可溶性バナジウム化合物の濃度は、通常、0.01 ~ 5 ミリモル/リットル（重合容積）、好ましくは 0.05 ~ 3 ミリモル/リットルである。この可溶性バナジウム化合物は、重合系内に存在する可溶性バナジウム化合物の濃度の 10 倍以下、好ましくは 1 ~ 7 倍、さらに好ましくは 1 ~ 5 倍の濃度で供給されることが望ましい。また有機アルミニウム化合物は、重合系内のバナジウム原子に対するアルミニウム原子のモル比 (Al / V) で、2 以上、好ましくは 2 ~ 50、さらに好ましくは 3 ~ 20 の量で供給される。

【0206】可溶性バナジウム化合物および有機アルミニウム化合物は、通常、上述の炭化水素溶媒および/または液状の α -オレフィンおよび (iii) 上記鎖状ポリエン基含有ノルボルネン化合物で希釈されて供給される。この際、該可溶性バナジウム化合物は上述した濃度に希釈されることが望ましいが、有機アルミニウム化合物は重合系内における濃度のたとえば 50 倍以下の任意の濃度に調整して重合系内に供給されることが望ましい。

【0207】また [a-3] メタロセン化合物と [b-2] 有機アルミニウムオキシ化合物またはイオン化イオン性化合物（イオン性イオン化合物、イオン性化合物ともいう。）とからなる触媒 [b] が用いられる場合には、重合系内のメタロセン化合物の濃度は、通常、0.0005 ~ 0.1 ミリモル/リットル（重合容積）、好ましくは 0.0001 ~ 0.05 ミリモル/リットルである。また有機アルミニウムオキシ化合物は、重合系内の遷移金属であるメタロセン化合物に対するアルミニウム原子のモル比 (Al / 遷移金属) で、1 ~ 10000、

好ましくは 10 ~ 5000 の量で供給される。

【0208】イオン化イオン性化合物の場合は、重合系内のメタロセン化合物に対するイオン化イオン性化合物のモル比（イオン化イオン性化合物/メタロセン化合物）で、0.5 ~ 20、好ましくは 1 ~ 10 の量で供給される。

【0209】また有機アルミニウム化合物が用いられる場合には、通常、約 0 ~ 5 ミリモル/リットル（重合容積）、好ましくは約 0 ~ 2 ミリモル/リットルとなるような量で用いられる。

【0210】本発明において、(i) エチレンと (ii) 炭素数 3 ~ 20 の α -オレフィンと (iii) 上記鎖状ポリエン基含有ノルボルネン化合物とを、固体状チタンと有機アルミニウム化合物とからなる触媒の存在下に共重合させる場合には、共重合反応は、通常、温度が -20℃ ~ 150℃、好ましくは 0℃ ~ 120℃、さらに好ましくは 0℃ ~ 100℃ で、圧力が 0 を超えて ~ 50 Kg/cm²、好ましくは 0 を超えて ~ 30 Kg/cm² の条件下に行われる。

【0211】本発明において、(i) エチレンと (ii) α -オレフィンと (iii) 上記鎖状ポリエン基含有ノルボルネン化合物とを、可溶性バナジウム化合物と有機アルミニウム化合物とからなる触媒の存在下に共重合させる場合には、共重合反応は、通常、温度が -50℃ ~ 100℃、好ましくは -30℃ ~ 80℃、さらに好ましくは -20℃ ~ 60℃ で、圧力が 0 を超えて ~ 50 Kg/cm²、好ましくは 0 を超えて ~ 20 Kg/cm² の条件下に行われる。

【0212】また本発明において、(i) エチレンと (ii) α -オレフィンと (iii) 上記鎖状ポリエン基含有ノルボルネン化合物とを、メタロセン化合物と、有機アルミニウムオキシ化合物および/またはイオン化イオン性化合物と、からなる触媒の存在下に共重合させる場合には、共重合反応は、通常、温度が -20℃ ~ 150℃、好ましくは 0℃ ~ 120℃、さらに好ましくは 0℃ ~ 100℃ で、圧力が 0 を超えて ~ 80 Kg/cm²、好ましくは 0 を超えて ~ 50 Kg/cm² の条件下に行なわれる。

【0213】また反応時間（共重合が連続法で実施される場合には平均滞留時間）は、触媒濃度、重合温度などの条件によっても異なるが、通常、5分 ~ 5時間、好ましくは 10分 ~ 3時間である。

【0214】本発明では、(i) エチレン、(ii) α -オレフィンおよび (iii) 上記鎖状ポリエン基含有ノルボルネン化合物は、上述のような特定組成の不飽和性エチレン系共重合体が得られるような量で重合系に供給される。さらに共重合に際しては、水素などの分子量調節剤を用いることもできる。

【0215】上記のようにして (i) エチレン、(ii) α -オレフィンおよび (iii) 上記鎖状ポリエン基含有ノルボルネン化合物を共重合させると、不飽和性エチレン系共

重合体は通常これを含む重合液として得られる。この重合液は、常法により処理され、不飽和性エチレン系共重合体が得られる。

【0216】〔不飽和性エチレン系共重合体のグラフト変性物〕本発明に係る不飽和性エチレン系共重合体は、該不飽和性エチレン系共重合体に極性モノマーをグラフト重合させることにより、変性して用いることができる。

【0217】本発明のグラフト変性された不飽和性エチレン系共重合体（グラフト変性不飽和性エチレン系共重合体ともいう）は、ラジカル開始剤の存在下あるいは不存在下に、上記のような不飽和性エチレン系共重合体と、後述するような極性モノマーとを反応させることにより得ることができる。

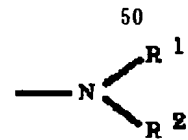
【0218】極性モノマーとしては、水酸基含有エチレン性不飽和化合物、アミノ基含有エチレン性不飽和化合物、エポキシ基含有エチレン性不飽和化合物、芳香族ビニル化合物、不飽和カルボン酸あるいはその誘導体、ビニルエステル化合物、塩化ビニルなどが挙げられる。

【0219】具体的には、水酸基含有エチレン性不飽和化合物としては、ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、3-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル（メタ）アクリレート、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、グリセリンモノ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールモノ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパンモノ（メタ）アクリレート、テトラメチロールエタンモノ（メタ）アクリレート、ブタンジオールモノ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、2-（6-ヒドロキシヘキサノイルオキシ）エチルアクリレートなどの（メタ）アクリル酸エステル；10-ウンデセン-1-オール、1-オクテン-3-オール、2-メタノールノルボルネン、ヒドロキシルステレン、ヒドロキシエチルビニルエーテル、ヒドロキシブチルビニルエーテル、N-メチロールアクリルアミド、2-（メタ）アクロイルオキシエチルアシッドフォスフェート、グリセリンモノアリルエーテル、アリルアルコール、アリロキシエタノール、2-ブテン-1,4-ジオール、グリセリンモノアルコールなどが挙げられる。

【0220】アミノ基含有エチレン性不飽和化合物は、エチレン性二重結合とアミノ基を有する化合物であり、このような化合物としては、次式で表わされるアミノ基または置換アミノ基を少なくとも1種類有するビニル系単量体を挙げることができる。

【0221】

【化39】



【0222】式中、R¹は水素原子、メチル基またはエチル基であり、R²は、水素原子、炭素数1~12、好ましくは炭素数1~8のアルキル基、炭素数6~12、好ましくは6~8のシクロアルキル基である。なお上記のアルキル基、シクロアルキル基は、さらに置換基を有してもよい。

【0223】このようなアミノ基含有エチレン性不飽和化合物としては、具体的には、（メタ）アクリル酸アミノエチル、（メタ）アクリル酸プロピルアミノエチル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、（メタ）アクリル酸アミノプロピル、メタクリル酸フェニルアミノエチルおよびメタクリル酸シクロヘキシルアミノエチルなどのアクリル酸またはメタクリル酸のアルキルエステル系誘導体類；N-ビニルジエチルアミンおよびN-アセチルビニルアミンなどのビニルアミン系誘導体類；アリルアミン、メタクリルアミン、N-メチルアクリルアミン、N,N-ジメチルアクリルアミン、およびN,N-ジメチルアミノプロピルアクリルアミンなどのアリルアミン系誘導体；アクリルアミドおよびN-メチルアクリルアミドなどのアクリルアミド系誘導体；p-アミノスチレンなどのアミノスチレン類；6-アミノヘキシルコハク酸イミド、2-アミノエチルコハク酸イミドなどが用いられる。

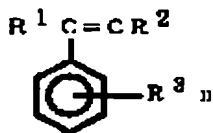
【0224】エポキシ基含有エチレン性不飽和化合物は、1分子中に重合可能な不飽和結合およびエポキシ基を少なくとも1個以上有するモノマーであり、このようなエポキシ基含有エチレン性不飽和化合物としては、具体的には、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレートなど、マレイン酸のモノおよびジグリシジルエステル、フマル酸のモノおよびジグリシジルエステル、クロトン酸のモノおよびジグリシジルエステル、テトラヒドロフタル酸のモノおよびジグリシジルエステル、イタコン酸のモノおよびジグリシジルエステル、ブテントリカルボン酸のモノおよびジグリシジルエステル、シトラコン酸のモノおよびジグリシジルエステル、エンド-シス-ビシクロ [2.2.1] ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボン酸（ナジック酸TM）のモノおよびジグリシジルエステル、エンド-シス-ビシクロ [2.2.1] ヘプト-5-エン-2-メチル-2,3-ジカルボン酸（メチルナジック酸TM）のモノおよびジグリシジルエステル、アリルコハク酸のモノおよびジグリシジルエステルなどのジカルボン酸モノおよびジアルキルグリシジルエステル（モノグリシジルエステルの場合のアルキル基の炭素数1~12）、p-スチレンカルボン酸のアルキルグリシジルエステル、アリルグリシジエーテル、2-メチルアリルグリシジエーテル、スチレン-p-グリシジエーテル、3,4-エポキシ-1-ブテン、3,4-エポキシ-3-メチル-1-ブテン、3,4-エポ

キシ-1-ペンテン、3,4-エポキシ-3-メチル-1-ペンテン、5,6-エポキシ-1-ヘキセン、ビニルシクロヘキセンモノオキシドなどを例示することができる。

【0225】芳香族ビニル化合物としては、下記式で表わされる化合物が挙げられる。

【0226】

【化40】



【0227】上記式において、 R^1 および R^2 は、それぞれ独立に、水素原子または炭素原子数1~3のアルキル基を表わし、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基およびイソプロピル基を挙げることができる。また、 R^3 は炭素原子数1~3の炭化水素基またはハロゲン原子を表わし、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基およびイソプロピル基並びに塩素原子、臭素原子およびヨウ素原子などを挙げることができる。また、 n は通常は0~5、好ましくは1~5の整数を表す。

【0228】このような芳香族ビニル化合物の具体的な例としては、スチレン、 α -メチルスチレン、 o -メチルスチレン、 p -メチルスチレン、 m -メチルスチレン、 p -クロロスチレン、 m -クロロスチレンおよび p -クロロメチルスチレンが挙げられる。複素環芳香族ビニル化合物も使用することができ、たとえば4-ビニルピリジン、2-ビニルピリジン、5-エチル-2-ビニルピリジン、2-メチル-5-ビニルピリジン、2-イソプロペニルピリジン、2-ビニルキノリン、3-ビニルイソキノリン、 N -ビニルカルバゾール、 N -ビニルピロリドンなどを挙げることができる。

【0229】不飽和カルボン酸としては、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、テトラヒドロフタル酸、イタコン酸、シトラコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、ノルボルネンジカルボン酸、ビシクロ[2,2,1]ヘプト-2-エン-5,6-ジカルボン酸などの不飽和カルボン酸、またはこれらの酸無水物あるいはこれらの誘導体（例えば酸ハライド、アミド、イミド、エステルなど）が挙げられる。具体的な化合物の例としては、塩化マレニル、マレニルイミド、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ビシクロ[2,2,1]ヘプト-2-エン-5,6-ジカルボン酸無水物、マレイン酸ジメチル、マレイン酸モノメチル、マレイン酸ジエチル、フマル酸ジエチル、イタコン酸ジメチル、シトラコン酸ジエチル、テトラヒドロフタル酸ジメチル、ビシクロ[2,2,1]ヘプト-2-エン-5,6-ジカルボン酸ジメチル、ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、グリシジル（メタ）アクリレート、メタクリル酸アミノエチルおよびメタクリル酸アミノプロピルなどを挙げる

ことができる。これらの中では、（メタ）アクリル酸、無水マレイン酸、ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、グリシジルメタクリレート、メタクリル酸アミノプロピルが好ましい。

【0230】ビニルエステル化合物の例としては、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、 n -酪酸ビニル、イソ酪酸ビニル、ピバリン酸ビニル、カブロン酸ビニル、バーサティック酸ビニル、ラウリル酸ビニル、ステアリン酸ビニル、安息香酸ビニル、 p -*t*-ブチル安息香酸ビニル、サリチル酸ビニル、シクロヘキサンカルボン酸ビニルなどを挙げることができる。

【0231】上記極性モノマーは、上記不飽和性エチレン系共重合体100重量部に対して、通常は、0.1~100重量部、好ましくは0.5~80重量部の量で使用される。

【0232】ラジカル開始剤としては、有機過酸化物あるいはアゾ化合物などを挙げることができる。有機過酸化物の具体的な例としては、ジクミルパーオキシド、ジ-*t*-ブチルパーオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ビス(*t*-ブチルパーオキシ)ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ビス(*t*-ブチルパーオキシ)ヘキシン-3,1,3-ビス(*t*-ブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼン、1,1-ビス(*t*-ブチルパーオキシ)バラレート、ベンゾイルパーオキシド、*t*-ブチルパーオキシベンゾエート、アセチルパーオキシド、イソブチルパーオキシド、オクタノイルパーオキシド、デカノイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、3,5,5-トリメチルヘキサノイルパーオキシドおよび2,4-ジクロロベンゾイルパーオキシド、 m -トルイルパーオキシドなどを挙げることができる。また、アゾ化合物としてはアゾイソブチロニトリル、ジメチルアゾイソブチロニトリルなどを挙げることができる。

【0233】このようなラジカル開始剤は、上記不飽和性エチレン系共重合体100重量部に対して、一般には、0.001~10重量部の量で使用されることが望ましい。

【0234】ラジカル開始剤は、そのまま不飽和性エチレン系共重合体および極性モノマーと混合して使用することもできるが、このラジカル開始剤を少量の有機溶媒に溶解して使用することもできる。ここで使用される有機溶媒としては、ラジカル開始剤を溶解し得る有機溶媒であれば特に限定することなく使用することができる。

【0235】このような有機溶媒としては、ベンゼン、トルエンおよびキシレンなどの芳香族炭化水素溶媒；ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナンおよびデカンなどの脂肪族炭化水素系溶媒；シクロヘキサン、メチルシクロヘキサンおよびデカヒドロナフタレンのような脂環族炭化水素系溶媒；クロルベンゼン、ジクロルベンゼン、トリクロルベンゼン、塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素およびテトラクロルエチレンなど

の塩素化炭化水素；メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、*iso*-プロパノール、*n*-ブタノール、*sec*-ブタノールおよび *tert*-ブタノールなどのアルコール系溶媒；アセトン、メチルエチルケトンおよびメチルイソブチルケトンなどのケトン系溶媒；酢酸エチルおよびジメチルフタレートなどのエステル系溶媒；ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、ジ-*n*-アミルエーテル、テトラヒドロフランおよびジオキシアニソールのようなエーテル系溶媒を挙げることができる。

【0236】また本発明において、不飽和性エチレン系共重合体をグラフト変性するに際して、還元性物質を用いてもよい。還元性物質は、得られるグラフト変性不飽和性エチレン系共重合体におけるグラフト量を向上させる作用を有する。

【0237】還元性物質としては、鉄(II)イオン、クロムイオン、コバルトイオン、ニッケルイオン、パラジウムイオン、亜硫酸塩、ヒドロキシルアミン、ヒドラジンなどのほか、 $-SH$ 、 $-SO_3H$ 、 $-NHNH_2$ 、 $-COCH(OH)-$ などの基を含む化合物が挙げられる。

【0238】このような還元性物質としては、具体的には、塩化第一鉄、重クロム酸カリウム、塩化コバルト、ナフテン酸コバルト、塩化パラジウム、エタノールアミン、ジエタノールアミン、*N,N*-ジメチルアニリン、ヒドラジン、エチルメルカプタン、ベンゼンスルホン酸、*p*-トルエンスルホン酸などが挙げられる。

【0239】上記の還元性物質は、上記の不飽和性エチレン系共重合体 100 重量部に対して、通常は、0.001~5 重量部、好ましくは 0.1~3 重量部の量で使用される。

【0240】不飽和性エチレン系共重合体のグラフト変性は、従来公知の方法で行うことができ、例えば不飽和性エチレン系共重合体を有機溶媒に溶解し、次いで極性モノマーおよびラジカル開始剤などを溶液に加え、70~200℃、好ましくは 80~190℃の温度で、0.5~15 時間、好ましくは 1~10 時間反応させることにより行われる。

【0241】不飽和性エチレン系共重合体をグラフト変性する際に用いられる有機溶媒は、不飽和性エチレン系共重合体を溶解し得る有機溶媒であれば特に限定することなく使用することができる。

【0242】このような有機溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素系溶媒、ペンタン、ヘキサン、ヘプタンなどの脂肪族炭化水素系溶媒などが挙げられる。

【0243】また、押出機などを使用して、無溶媒で、不飽和性エチレン系共重合体と極性モノマーとを反応させて、グラフト変性不飽和性エチレン系共重合体を製造することができる。反応温度は、通常不飽和性エチレン系共重合体の融点以上、具体的には 120~250℃の範囲である。このような温度条件下における反応時間

は、通常 0.5~10 分間である。

【0244】このようにして調製されたグラフト変性不飽和性エチレン系共重合体中における極性モノマーから誘導されるグラフト基のグラフト量は、通常は 0.1~50 重量%、好ましくは 0.2~30 重量%の範囲内にある。

【0245】このようにして得られた変性不飽和性エチレン系共重合体は、金属および極性樹脂との接着性に優れる。また、該変性不飽和性エチレン系共重合体を極性樹脂とブレンドすることにより、その耐衝撃性、低温耐衝撃性を改良することができる。

【0246】また変性不飽和性エチレン系共重合体(変性エチレン系ランダム共重合体)を成型して得られた成形体では、その成形体表面への印刷性、塗装性に優れている。

【0247】また、ポリオレフィンにガラス繊維、無機化合物などの充填剤と共に該変性不飽和性エチレン系共重合体(変性エチレン系ランダム共重合体)をブレンドすることにより、充填剤の分散性が改良された樹脂組成物を得ることができる。このようにすれば、充填剤を配合する場合の利点が保持され、しかも機械強度が向上した樹脂組成物を得ることができる。

【0248】「不飽和性エチレン系共重合体を含む組成物」 上記のような不飽和性エチレン系共重合体を含む本発明に係る組成物は、必要に応じて種々の添加剤たとえば酸化防止剤、充填剤などを含有することができる。

【0249】

【発明の効果】本発明によれば、化学反応性富み、グラフト変性しやすく、接着性、塗装性、印刷性に優れた不飽和性エチレン系共重合体を得られる。

【0250】

【実施例】以下、本発明を実施例によってさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によって何等限定されるものではない。

(1) なお、以下のポリマー製造の実施例では、例えば、EMHN { : 5 - (2-エチリデン-6-メチル-5-ヘプテニル) - 2 - ノルボルネン } として、下記モノマー合成の実施例で得られる EMHN (真の EMHN) の他に、少量の副生成物 (5 - [3, 7-ジメチル-2, 6-オクタジエニル] - 2 - ノルボルネン) を含有する「EMHN含有物」を用いており、特にその趣旨に反しない限り、単に、EMHNなどというときは、真の EMHN と副生成物との混合物 (EMHN含有物) を意味し、またエチレン・プロピレン・EMHN 共重合体などと言うときは、この EMHN 単位には、真の EMHN 単位と副生成物由来の単位とが含まれているもの (EMHN含有単位) を意味する場合がある。

(2) 主成分の EMHN [I] 由来の構成単位 [II]

と、副生成物 [I-a] 由来の構成単位 [II-a] の割

合は、以下の方法で求めた。

装置及び測定条件

〔装置〕NMR:日本電子(株)製, GSH-270型, FT-NMR

〔主な装置条件〕

¹H測定

観測範囲: 5400 Hz (20 ppm)

パルス幅: 7.3 μsec (45°)

溶媒: ヘキサクロロブタジエン

ロック溶剤: 重水素化ベンゼン

測定モード: プロトンノンデカップリング

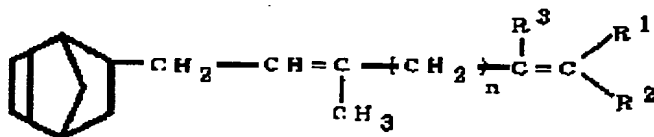
測定温度: 120℃

濃度: 50 mg / 0.4 cc

積算回数: 1000 ~ 3000 回

〔計算方法〕5.07 ~ 5.17 ppm 領域の面積を S1 とする。

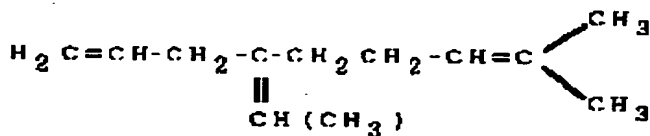
〔0251〕5.17 ~ 5.35 ppm 領域の面積を S2 とする。主成分の化合物〔I〕由来の構成単位〔II〕



〔0256〕

〔参考例1〕

〔触媒の調製〕アルゴン雰囲気下、スターラー攪拌子を入れた50ml フラスコ中に、無水塩化コバルト(II) 43 mg (0.33 ミリモル)、1,2-ビス(ジフェニルホスフィノ)エタン 263 mg (0.66 ミリモル) および無水デカン 23 ml を仕込み、25℃で2時間攪拌した。次いでこの温度(25℃)において、濃度1モル/



〔0259〕で表わされるEMNを、以下のようにして合成した。300 ml 容量のステンレス(SUS316)製オートクレーブ中に、アルゴン雰囲気下、7-メチル-3-メチレン-1,6-オクタジエン(β-ミルセン) 100 g (734 ミリモル) と、上記のようにして調製された触媒を全量加えて密閉した。

〔0260〕次いでオートクレーブにエチレンポンペを接続(直結)して、オートクレーブ内の圧力が35 kg/cm²になるまでエチレンを導入した。次いで95℃に加熱して反応を行った。この間、消費されたエチレンを間欠的に5回補充(追加)して、合計で15時間反応を行った。

〔0261〕反応終了後にオートクレーブ内を冷却した

と、副生成物〔I-a〕由来の構成単位〔II-a〕の割合(mol%)は次式より求まる。

〔0252〕

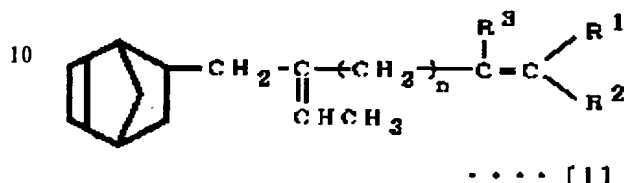
〔II〕: $[S2 \times 2 / (S1 + S2)] \times 100$

〔II-a〕: $[(S1 - S2) / (S1 + S2)] \times 100$

〔I〕:

〔0253〕

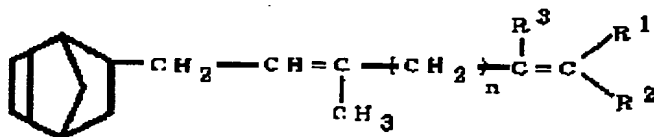
〔化41〕



〔0254〕〔I-a〕:

〔0255〕

〔化42〕



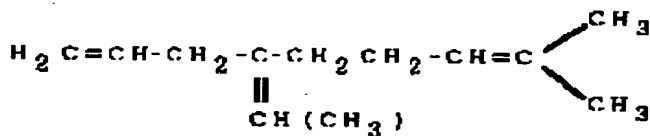
.....〔I-a〕

リットルのトリエチルアルミニウム/トルエン溶液17 ml (トリエチルアルミニウム17ミリモル)を加えて2時間攪拌することにより触媒を調製した。

〔0257〕〔4-エチリデン-8-メチル-1,7-ノナジエン(EMN)の合成〕下記式:

30 〔0258〕

〔化43〕



後、該オートクレーブを開放し、得られた反応混合物を水100 ml中に注いで有機層と水層とに分離した。そこで、この分離された有機層を分液し、エバポレータにて低沸点物を除去した後、20段の精密減圧蒸留を行って、目的物であるEMNが83 g得られた(収率69%、β-ミルセン転化率90%)。

〔0262〕また反応副生物として、5,9-ジメチル-1,4,8-デカトリエンが16 g生成した(収率13%)。上記で得られた4-エチリデン-8-メチル-1,7-ノナジエン(EMN)の分析結果を以下に示す。

〔0263〕

(1) 沸点: 103 ~ 105℃ / 3.0 mmHg

(2) GC-MS (ガスクロマトグラフィー質量分析):

57

m/z 164 (M⁺分子イオンピーク)、149、123、95、69、41、27

[ガスクロマトグラフィ測定条件:]

カラム: J & W サイエントフィック社キャピラリカラムDB-1701 (0.25mm×30m)

気化温度: 250℃

カラム温度: 60℃で5分間保持後、200℃まで10℃/分で昇温]

(3) 赤外線吸収スペクトル (ニート、cm⁻¹)

58

吸収ピーク: 3080、2975、2925、2850、1670、1640、1440、1380、1235、1110、995、910、830。

【0264】

(4) ¹H-NMRスペクトル (溶媒: CDCl₃、)

吸収ピークを下記に示す。

【0265】

【表1】

表1

ppm (δ)	(プロトン数, ピーク)
1.59	(3H, doublet, J=7Hz)
1.80	(3H, singlet)
1.88	(3H, singlet)
2.00	(2H, multiplet)
2.08	(2H, multiplet)
2.80	(2H, doublet, J=7Hz)
4.9~5.2	(3H, multiplet)
5.30	(1H, quartet, J=7Hz)
5.75	(1H, multiplet)

【0266】

【参考例2】

[5-(2-エチリデン-6-メチル-5-ヘプテニル)-2-ノルボルネン [: EMHN、先に例示した鎖状ポリエン基含有ノルボルネン化合物 (11) の合成]] 参考例1で得られた4-エチリデン-8-メチル-1, 7-ノナジエン (EMN) 240.7g (1.156mol) を1リットル容量のステンレス製オートクレーブに入れ、2kg/cm²の窒素加圧下、190℃の温度にて加熱攪拌しながら、シクロペンタジエン153.0g (2.314mol) を5時間かけて加えた。

【0267】この後、さらに、190℃の温度にて1時間加熱攪拌し、その後、室温まで冷却し、オートクレーブを開放した。このようにして得られた反応混合物を減圧留去して、低沸点留分を除去した後、残留物について、40段の精密減圧蒸留を行って、目的とするEMHN [: 5-(2-エチリデン-6-メチル-5-ヘプテニル)-2-ノルボルネン] 53.8gを得た。収率は、4-エチリデン-8-メチル-1, 7-ノナジエン基準で20.2%であった。

【0268】また、副生成物である [5-(3, 7-ジメチル-2, 6-オクタジエニル)]-2-ノルボルネンは、10.1g得られた。よって、EMHNと副生成物

との比率は、5.33/1であった。

【0269】EMHNの物理化学的データを以下に示す。

30 (1) 沸点: 138℃/3mmHg

(2) ガスクロマトグラフィー質量分析:

m/z 230 (M⁺)、215、187、123、91、69

ガスクロマトグラフィー測定条件:

カラム: J & W サイエントフィック社、キャピラリカラムDB-1701 (0.25mm×30m)

気化温度: 250℃

カラム温度: 40℃で5分間保持後、200℃まで5℃/分で昇温

40 (3) 赤外線吸収スペクトル (ニート、cm⁻¹)

3050、2960、2925、2850、1660、1630、1570、1440、1375、1345、1330、1250、1220、1100、980、925、900、820、780、715。

(4) プロトンNMRスペクトル (CDCl₃, 溶媒)

吸収ピークを下記に示す。

【0270】

【表2】

表2

ppm (δ)	(プロトン数、ピーク)
0.55	(1H, multiplet)
1.1~2.3	(10H, multiplet)
1.55	(3H, doublet, J=7Hz)
1.80	(3H, singlet)
1.87	(3H, singlet)
2.7	(2H, multiplet)
5.10	(1H, multiplet)
5.20	(1H, quartet, J=7Hz)
5.9~6.2	(2H, multiplet)

【0271】

【参考例3】ジシクロペンタジエン153.0g (1.157mol) と4-エチリデン-8-メチル-1,7-ノナジエン240.7g (1.156mol) を1リットル容量のステンレス製オートクレーブに入れ、2kg/cm²の窒素加圧下に温度190℃で6時間加熱攪拌して反応を行なった。

【0272】反応終了後、室温まで冷却してオートクレーブを開放した。このようにして得られた反応混合物を減圧留去して、低沸点留分を除去した後、残留物について、40段の精密減圧蒸留を行なって、目的とするEMHN48.7gを得た。収率は4-エチリデン-8-メチル-1,7-ノナジエン基準で18.3%であった。

【0273】また、副生成物である、5-[3,7-ジメチル-2,6-オクタジエニル]-2-ノルボルネンを9.7g得た。よって、EMHNと副生物との比率は5.02/1であった。

<参考>

【5-(3,7-ジメチル-2,6-オクタジエニル)-2-ノルボルネン】

(1)プロトンNMRスペクトル(CDC1₃, 溶媒) :

0.55 (1H, multiplet)
1.0~2.3 (8H, multiplet)
1.60 (6H, singlet)
1.68 (3H, singlet)
2.7 (2H, multiplet)
5.1 (2H, multiplet)
5.9~6.2 (2H, multiplet)

(2)赤外線吸収スペクトル(ニート, cm⁻¹) :

3050、2960、2925、2860、1670、
1640、1450、1380、1340、1250、
1105、900、830、720。

【0274】

【実施例1】

<触媒溶液の調製>十分に窒素置換されたガラス製フラスコに、ビス(1,3-ジメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリドを5.2mg加え、次いでメチルアルミノキサンのトルエン溶液(Witco社製メチルアルミノキサンを乾固し、トルエンに再溶解したもの。Al:1.1mol/リットル)4.1ml、およびトルエン3.4mlを添加することにより、触媒溶液を得た。

<重合>十分に窒素置換された内容積2リットルのステンレス製オートクレーブにヘキサン700ml、1-ブテン200ml、および参考例2で得られた5-(2-エチリデン-6-メチル-5-ヘプテニル)-2-ノルボルネン(EMHN)含有物20mlを装入し、系内の温度を70℃に昇温した。引き続き、トリイソブチルアルミニウム:1ミリモル(1mmol)および上記で調製した触媒溶液2.5ml(Zrとして0.005ミリモル)をエチレンで圧入することにより、重合を開始した。

【0275】その後、エチレンのみを連続的に供給することにより全圧を8kg/cm²Gに保ち、70℃で30分間重合を行った。少量のエタノールを系内に添加することにより、重合を停止した後、未反応のエチレンをバージした。得られたポリマー溶液を大過剰のメタノール中に投入することにより、ポリマーを析出させた。

【0276】ポリマーを濾過にて回収し、安定剤[Irganox 1010 (チバガイギー製) 25mgおよびMark 329K (旭電化製) 25mg]を混合した後、130℃で減圧下に一晚乾燥した。その結果、極限粘度[η]が1.8dl/gであり、エチレン単位が94.8mol%であり、1-ブテン単位が4.4mol%であり、EMHN含有物単位が0.8mol%であるエチレン・1-ブテン・EMHN含有物共重合体を29.5g

50 得た。また、このEMHN含有物構成単位0.8mol%

は、0.57モル%のEMHN構成単位と、0.23モル%の副生物{[5-(3,7-ジメチル-2,6-オクタジエニル)]-2-ノルボルネン}構成単位とから成っていた。

【0277】

【実施例2】

＜触媒溶液の調製＞十分に窒素置換されたガラス製フラスコにrac-ジメチルシリレンビス{1-(2-メチル-4-イソプロピル-7-メチルインデニル)}ジルコニウムジクロリドを6.3mg加え、次いで、メチルアルミノキサンのトルエン溶液(Witco社製メチルアルミノキサンを乾固し、トルエンに再溶解したもの。A1: 1.1モル/リットル)2.9ml、およびトルエン2.5mlを添加することにより、触媒溶液を得た。

【0278】＜重合＞十分に窒素置換された内容積2リットルのステンレス製オートクレーブにヘキサン900ml、1-オクテン100ml、および参考例2で得られた5-(2-エチリデン-6-メチル-5-ヘプテニル)-2-ノルボルネン(EMHN)含有物15mlを装入し、系内の温度を80℃に昇温した。引き続き、トリイソブチルアルミニウム:1ミリモル(1mmol)および上記で調製した触媒溶液1ml(Zrとして0.00

2ミリモル)をエチレンで圧入することにより、重合を開始した。

【0279】その後、エチレンのみを連続的に供給することにより全圧を8kg/cm²Gに保ち、80℃で50分間重合を行った。少量のエタノールを系内に添加することにより、重合を停止した後、未反応のエチレンをバージした。得られたポリマー溶液を大過剰のメタノール中に投入することにより、ポリマーを析出させた。

【0280】ポリマーを濾過にて回収し、安定剤[Irganox 1010(チバガイギー製)25mgおよびMark 329K(旭電化製)25mg]を混合した後、130℃で減圧下に一晚乾燥した。

【0281】その結果、極限粘度[η]が3.2dl/gであり、エチレン単位が92.9モル%であり、1-オクテン単位が6.5モル%であり、EMHN含有物単位が0.6モル%であるエチレン・1-オクテン・EMHN含有物共重合体を41.5g得た。また、このEMHN含有物構成単位0.6モル%は、0.41モル%のEMHN構成単位と、0.19モル%の副生物{[5-(3,7-ジメチル-2,6-オクタジエニル)]-2-ノルボルネン}構成単位とから成っていた。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record.**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.